



**Wasserstoffnutzung in der Glasindustrie als Möglichkeit zur Reduzierung von
CO₂-Emissionen und des Einsatzes erneuerbarer Gase – Untersuchung der
Auswirkungen auf den Glasherstellungsprozess
und Analyse der Potenziale in NRW
(Akronym: HyGlass)**

Projektlaufzeit: 01.07.2020 – 31.12.2021



mit Unterstützung von



gefördert durch

**Ministerium für Wirtschaft, Innovation,
Digitalisierung und Energie
des Landes Nordrhein-Westfalen**



Projektpartner:

Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.

Dr.-Ing. Anne Giese
Hafenstraße 101
45356 Essen

T: +49(0)0201 3618-257

E: anne.giese@gwi-essen.de

Förderkennzeichen: PRO 0087 A

Bundesverband Glasindustrie e. V.

Dr. rer. nat. Johann Overath
Hansaallee 203
40549 Düsseldorf

T: +49(0)211-90227-821

E: overath@bvglas.de

Förderkennzeichen: PRO 0087 B

Autoren:

Bledar Islami, Anne Giese, Marcel Biebl

Gas- und Wärme-Institut Essen e. V.

Bernhard Fleischmann

Hüttentechnische Vereinigung der deutschen Glasindustrie e. V.

Johann Overath, Christiane Nelles

Bundesverband Glasindustrie e. V.

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Abschlussberichts liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
1 Wissenschaftlich-technischer Hintergrund.....	1
2 Stand der Forschung und Motivation.....	3
3 Forschungsziele und angestrebte Forschungsergebnisse.....	5
3.1 Forschungsziele	5
3.2 Angestrebte Forschungsergebnisse und innovativer Beitrag	5
4 Analyse des Glasherstellungsprozesses	7
4.1 Glasherstellungsprozesses.....	7
4.2 Daten zur Glasindustrie in NRW	8
4.3 Hemmnisse und Herausforderungen bei Einsatz von Wasserstoff in der Glasindustrie aus Sicht der Betreiber	9
4.4 CO ₂ -Reduktionsanalyse in einer Behälterglaswanne	10
5 Untersuchung der Verbrennung von H₂-Erdgas-Gemischen.....	14
5.1 Versuchsofen und Versuchsdurchführung	14
5.2 Ergebnisse der Abgasmessungen	18
5.3 2D-Feldmessungen	21
6 Untersuchung der Auswirkungen der Wasserstoffnutzung auf die Glasqualität	24
6.1 Versuchsofen und Versuchsdurchführung	24
6.2 Ofenführung – Verbrennungseinstellungen.....	25
6.3 Glasprobenherstellung - Schmelze.....	29
6.4 Probenpräparation	30
6.4.1 Schmelzprobe.....	30
6.4.2 Vorbereitung der Proben für die Spektroskopie.....	30
6.5 RFA Messungen	31
6.5.1 Methode, Vorgehensweise	31
6.5.2 Messergebnisse.....	32
6.6 UV/Vis-Spektroskopie.....	33
6.6.1 Methode - Gerät.....	33
6.6.2 Ergebnisse & Auswertung	33
6.6.3 Spektrometrische Fe ²⁺ -Bestimmung.....	35

6.6.4	CIE-Lab	35
6.7	Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Glasfarbe	36
6.8	Zusammenfassung	43
7	Numerische Simulationen einer Querbrennerglasschmelzwanne	44
7.1	Geometriemodellierung und CFD-Modellierung.....	44
7.2	Turbulenz- und Verbrennungsmodellierung	45
7.3	CFD-Ergebnisse	46
8	Potenzialanalyse zur Wasserstoffnutzung in der Glasindustrie mittels standortbasierter GIS-Analyse für den Standort NRW	52
8.1	Lokales Wasserstoffherzeugungspotenzial mit Strom aus Windenergie.....	53
8.2	Lokales Wasserstoffherzeugungspotenzial mit Strom aus Solarenergie	57
9	Zusammenfassung und Handlungsempfehlungen	62
10	Erfolgte Veröffentlichungen/Verwertung	64
11	Literaturverzeichnis	66

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Produktion der verschiedenen Glasarten [3]	3
Abbildung 2.2:	Regenerative U-Flammenwanne (links) [5] und Querflammenwanne (rechts) [6]	3
Abbildung 4.1:	Prozesskette der Behälterglas-Herstellung (Quelle: BV Glas), mit den Besonderheiten und Aufgaben der verbrennungsbasierten Prozessschritte (Quelle: BV Glas).....	8
Abbildung 4.2:	CO ₂ -Reduktion (rote Kurve) für verschiedene H ₂ -Zumischungen im Methan (chemische Betrachtung), (Quelle: GWI)	11
Abbildung 4.3:	Spezifische CO ₂ -Emissionen, CO ₂ -Reduktionspotenzial und thermischer Wirkungsgrad in einer Behälterglasschmelzwanne unter Berücksichtigung der Prozesseffizienzen (Quelle: GWI)	13
Abbildung 5.1:	Versuchsstand für experimentelle Untersuchungen mit einer Underport-Feuerung (Quelle: GWI).....	15
Abbildung 5.2:	Ultrahochtemperaturluftvorwärmer EcoReg© (Quelle: GWI)	15
Abbildung 5.3:	Brenngascharakterisierung bei steigendem H ₂ -Anteil (Quelle: GWI)	16
Abbildung 5.4:	Aufbau und Anschluss der Gasregellanze im Rahmen der Versuche (Quelle: Horn).	17
Abbildung 5.5:	Versuchsdurchführung am Hochtemperaturversuchsstand (Quelle: GWI).....	18
Abbildung 5.6:	Flammenaufnahmen der Messreihen 2 und 3 (Quelle: GWI).....	18
Abbildung 5.7:	NO _x -Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit des H ₂ -Anteils im Brenngasgemisch (Quelle: GWI).....	19
Abbildung 5.8:	Druckverlauf in Abhängigkeit des H ₂ -Anteils im Brenngasgemisch und der Gasverteilung (Quelle: GWI)	20
Abbildung 5.9:	Darstellung des Messrasters für die 2D-Feldmessung mit dem Absaugpyrometer (Quelle: GWI).....	21
Abbildung 5.10:	Schema der Absaugpyrometersonde (Quelle: GWI).....	22
Abbildung 5.11:	Auswertung der 2D-Feldmessung hinsichtlich Temperatur- und NO _x -Verteilung (Quelle: GWI).....	23
Abbildung 5.12:	Brennstoffabhängige Verlagerung der Flammenposition aus horizontaler Messebene (Quelle: GWI)	24
Abbildung 6.1:	Ofen zur Durchführung der Versuche bezüglich Glasqualität (Quelle: GWI).....	24
Abbildung 6.2:	Tiegel mit Gemenge im untersten Zug 3 des Abgaskanal zum Vorwärmen der Tiegel mit dem Gemenge (Quelle: HVG)	25
Abbildung 6.3:	Absenkbares Bodenelement (Quelle: HVG).....	25
Abbildung 6.4:	Exemplarischer Verlauf eines Schmelzversuchs mit Beprobung (50 Vol.-% H ₂ - und $\lambda > 1$) (Quelle: GWI).....	27
Abbildung 6.5:	Exemplarischer Verlauf eines Schmelzversuchs mit Beprobung (50 Vol.-% H ₂ - und $\lambda > 1$) (Quelle: GWI).....	27
Abbildung 6.6:	Überstöchiometrische Schmelzversuche mit H ₂ -Anteil im Brenngas von 0 – 100 Vol.-% (Quelle: GWI).....	28
Abbildung 6.7:	Unterstöchiometrische Schmelzversuche mit H ₂ -Anteil im Brenngas von 0 – 100 Vol.-% (Quelle: GWI).....	28
Abbildung 6.8:	Tiegel nach Beendigung der Schmelzen, angeordnet anhand der Versuchsbedingungen (Quelle: HVG).....	29
Abbildung 6.9:	Fotografie der Glasprobe im Tiegel nach Entfernen des Tiegelbodens im Durchlicht (Quelle: HVG)	30
Abbildung 6.10:	Planparallele Glasproben für die spätere spektrale Untersuchung und	

Durchlichtmikroskopie (Quelle: HVG)	31
Abbildung 6.11: Links: Die im Projekt verwendete RFA inkl. Probeneinhausung. Rechts: fertig präparierte Spektrophotometerprobe während der Messung (Quelle: HVG)	31
Abbildung 6.12: Massenanteile an Schwefel gegen Massenanteile Fe ₂ O ₃ in allen Glasproben. Ein Wasserstoffanteil im Brenngas von -1 beschreibt die im elektrischen Ofen geschmolzenen Glasproben. Links die Ergebnisse bei unterstöchiometrischer und rechts bei überstöchiometrischer Verbrennung (Quelle: HVG).....	32
Abbildung 6.13: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrophotometers (Quelle: HVG)	33
Abbildung 6.14: Beispielhafte Transmissions- (durchgehende Linie) und Reflexionsspektren (gepunktete Linie) der vier untersuchten Glassorten (Quelle: HVG).....	34
Abbildung 6.15: Optische Dichte in cm ⁻¹ von beispielhaften Glasproben aller vier Glassorten (Quelle: HVG)	34
Abbildung 6.16: Übersicht über die spektroskopischen Fe ²⁺ -Anteile gegenüber dem Gesamt-Eisenanteil nach quantitativer Bestimmung durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Links die Ergebnisse bei unterstöchiometrischer und rechts bei überstöchiometrischer Verbrennung (Quelle: HVG)	35
Abbildung 6.17: CIE-Lab-Koordinaten von unter unterstöchiometrischen (links) und überstöchiometrischen (rechts) Bedingungen erschmolzenen Glasproben (Quelle: HVG)	36
Abbildung 6.18: Aus Floatglasgemenge erschmolzene Proben bei unterschiedlichen Wasserstoffgehalten im Brenngas, unterschiedlicher Verbrennungstöchiometrie und verschiedenen Schmelzzeiten (Quelle: HVG).....	37
Abbildung 6.19: Aus weißem Behälterglasgemenge erschmolzene Proben bei unterschiedlichen Wasserstoffgehalten im Brenngas, unterschiedlicher Verbrennungstöchiometrie und verschiedenen Schmelzzeiten (Quelle: HVG).....	37
Abbildung 6.20: Aus grünem Behälterglasgemenge erschmolzene Proben bei unterschiedlichen Wasserstoffgehalten im Brenngas, unterschiedlicher Verbrennungstöchiometrie und verschiedenen Schmelzzeiten (Quelle: HVG).....	38
Abbildung 6.21: Aus braunem Behälterglasgemenge erschmolzene Proben bei unterschiedlichen Wasserstoffgehalten im Brenngas, unterschiedlicher Verbrennungstöchiometrie und verschiedenen Schmelzzeiten (Quelle: HVG).....	38
Abbildung 6.22: Verrußte Tiegel mit Glasproben bei der Entnahme aus dem Versuchsofen (Quelle: HVG)	40
Abbildung 6.23: Ruß in Floatglasprobe mit sich ausbildenden braunen Schlieren (HY-21-158, 1,6-fache Vergrößerung) (Quelle: HVG).....	40
Abbildung 6.24: Ruß in grüner Behälterglasprobe mit Schlieren (HY-21-164, 1fache Vergrößerung) (Quelle: HVG)	40
Abbildung 6.25: Folie aus dem Grundlagen-Seminar der HVG zu Glasfärbung und Redox sowie Präsenz von Schwefel im Glas (Quelle: HVG)	41
Abbildung 6.26: Abgaszusammensetzung der Hauptkomponenten und Wasser(dampf)anteil im feuchten Abgas bei einem Erdgas-Wasserstoff-Gemisch mit unterschiedlichen Vol.-Anteilen bei einer Air-fuel-Verbrennung (Quelle: GWI)	42
Abbildung 6.27: Abgaszusammensetzung der Hauptkomponenten und Wasser(dampf)anteil im feuchten Abgas bei einem Erdgas-Wasserstoff-Gemisch mit unterschiedlichen Vol.-Anteilen bei einer Oxy-fuel-Verbrennung (Quelle: GWI)	42

Abbildung 7.1: Modellierung einer Querbrennerwanne für CFD-Simulationen (Quelle: GWI)	45
Abbildung 7.2: Temperaturverteilungen im Ofen (Quelle: GWI)	48
Abbildung 7.3: CO-Verteilung im Ofen (feucht) (Quelle: GWI)	49
Abbildung 7.4: Stromlinien in der Glasschmelzwanne (eingefärbt mit der Partikel ID), (Quelle: GWI)	49
Abbildung 7.5: Geschwindigkeitsverteilung oberhalb vom Glasbad (Quelle: GWI)	50
Abbildung 7.6: Verteilung der Wärmestromdichte auf dem Glasbad (Quelle: GWI)	51
Abbildung 7.7: Reduzierung der zugeführten Gesamtleistung in einer regenerativen Glasschmelzwanne (Quelle: GWI)	51
Abbildung 8.1: Zusammenhang zwischen energetischen und volumetrischen Substitutionsgrad (Quelle: GWI)	53
Abbildung 8.2: GIS-Karte - Windstrompotenzial im Umkreis von 10 km einer Glasproduktionsanlage (NRW) (Quelle: GWI)	55
Abbildung 8.3: GIS-Karte - Windstrompotenzial im Umkreis von 20 km einer Glasproduktionsanlage (NRW) (Quelle: GWI)	55
Abbildung 8.4: H ₂ -Erzeugungspotenzials bei Verwendung des Windstroms im Umkreis von 10 und 20 km vom Glasherstellungsstandort (Quelle: GWI)	56
Abbildung 8.5: Relative Änderung [-] des lokal verfügbarem H ₂ -Erzeugungspotenzials mit Windstrom (Quelle: GWI)	56
Abbildung 8.6: GIS-Karte - Solarstrompotenzial im Umkreis von 10 km einer Glasproduktionsanlage (NRW) (Quelle: GWI)	59
Abbildung 8.7: GIS-Karte - Solarstrompotenzial im Umkreis von 20 km einer Glasproduktionsanlage (NRW) (Quelle: GWI)	59
Abbildung 8.8: H ₂ -Erzeugungspotenzials bei Verwendung von Sonnenenergie im Umkreis (Quelle: GWI)	60
Abbildung 8.9: Änderung [-] des lokal verfügbarem H ₂ -Erzeugungspotenzials mit Solarstrom (Quelle: GWI)	60
Abbildung 8.10: Verhältnis von Solar- zu Windstrompotenzial im Bereich von 10 und 20 km um die Glasstandorte in NRW (Quelle: GWI)	61

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Betriebsbedingungen einer Behälterglaswanne und eines Feeders an einem Beispielprozess	12
Tabelle 4.2: Lastwärme in einer Behälterglaswanne und im Feeder an einem Beispielprozess	12
Tabelle 5.1: Stoffwerte und verbrennungstechnische Kenngrößen von Wasserstoff und Methan (25°C / 0°C) [GWI]	14
Tabelle 7.1: CFD-Setup	46
Tabelle 7.2: Erdgaszusammensetzung, mit dem die Glasschmelzwanne im Regelbetrieb betrieben wird [Vol.-%]	46
Tabelle 7.3: Brennerleistung und Luftzahl im Regelbetrieb und in Szenario 1	47
Tabelle 8.1: Anzahl der Windkraftanlagen bis zu 10 und 20 km Entfernung vom Glasproduktionsstandort	54
Tabelle 8.2: Anzahl der Solaranlagen bis zu 10 und 20 km Entfernung vom Glasproduktionsstandort	58

1 Wissenschaftlich-technischer Hintergrund

Zur Erreichung der Klimaziele der Europäischen Union ist eine deutliche Reduktion fossiler Brennstoffnutzung und damit verbundener Kohlenstoffdioxid-(CO₂)-Emissionen notwendig. Neben den Sektoren Verkehr und Haushalt stellt die Reduzierung der CO₂-Emissionen industrieller Thermoprozessanlagen eine wesentliche Herausforderung der Energiewende dar. Mit einem Energiebedarf von 68 PJ in Deutschland – davon 74 % bereitgestellt durch Erdgas – ist der industrielle Glasherstellungsprozess ein maßgeblicher CO₂-Emittent [1]. Alle Anlagen der Glasindustrie unterliegen dem Emissionshandel. Die CO₂-Emissionen sind daher sehr genau bekannt. Im Jahr 2018 betragen die gesamten CO₂-Emissionen der Glasindustrie in Deutschland ca. 4,9 Mio. t. Davon sind ca. 3,7 Mio. t energiebedingte und 1,2 Mio. t rohstoffbedingte CO₂-Emissionen.

Glas wird aus natürlichen und naturidentischen Rohstoffen wie Sand, Soda, Kalk, Dolomit und Feldspat hergestellt, die nahezu alle in Deutschland gewonnen bzw. hergestellt werden. Ein weiterer wichtiger Rohstoff sind Glasscherben, die als Sekundärrohstoffe sowohl Primärrohstoffe als auch Energie und CO₂ in erheblichem Umfang einsparen. So liegt die Recyclingquote von Behälterglas bei mehr als 80 %. Glas wird in einem kontinuierlichen Hochtemperaturprozess von bis zu 1.650 °C in sog. Glasschmelzwannen, die aus feuerfesten Steinen aufgebaut sind, geschmolzen. Glasschmelzwannen werden rund um die Uhr über eine Laufzeit von 10 - 15 Jahren ohne Unterbrechung kontinuierlich betrieben. Die Versorgungssicherheit mit Brennstoffen und Strom zur Bereitstellung der Prozesswärme ist daher ein existenzielles Thema für die Glasindustrie. Während der Wannenlaufzeit ist es nahezu unmöglich größere Energieeffizienzverbesserungsmaßnahmen, die den eigentlichen Schmelzprozess beeinflussen, durchzuführen. Diese können nur nach Ende der Wannenlaufzeit beim Aufbau einer neuen Wanne durchgeführt werden.

Im Glasschmelzprozess wird zu etwa 85 % Erdgas eingesetzt. Für eine Reduzierung des fossilen Brennstoffeinsatzes ist die Elektrifizierung verschiedener Prozessschritte mit Strom aus regenerativen Quellen oftmals der naheliegende Ansatz. Allerdings sind elektrisch beheizte Glaswannen für die industrielle Herstellung von Massengläsern, wie Behälter- und Flachglas bisher noch nicht entwickelt worden und daher nicht verfügbar [2].

Für viele Anwendungen wird daher weiterhin prozessbedingt eine Verbrennung notwendig sein, insbesondere in Hochtemperaturprozessen der Glasindustrie. Etablierte Schmelzverfahren arbeiten mit langen nicht-vorgemischten Flammen und einem Wärmeübergang der wesentlich durch die thermische Gasstrahlung definiert wird. Eine Elektrifizierung dieser bestehenden Prozesse wäre nur mit erheblichem technischem und wirtschaftlichem Aufwand und nicht kurz- und mittelfristig durchführbar.

Aufgrund des hohen Energiebedarfs wird in der Glasherstellung, speziell in der Glasschmelze, bereits heute mit verschiedenen effizienzsteigernden Maßnahmen wie der Luft- und/oder Gemenge-/Scherbenvorwärmung oder der Verbrennung mit reinem Sauerstoff gearbeitet - mögliche Optimierungsmaßnahmen für den Prozess sind größtenteils ausgeschöpft. Die Erzeugung von Prozesswärme durch „grünen“ Wasserstoff – d. h. durch Strom aus regenerativen Quellen hergestellter Wasserstoff – kann daher eine effektive Maßnahme zur Reduzierung der fossilen

Energieträger sein. Durch eine Wasserstoffzumischung in die lokale Erdgaszufuhr kann eine Senkung von fossilen CO₂-Emissionen erreicht werden, durch eine vollständige Substitution könnten Prozesse im Hinblick auf die Prozesswärme sogar vollständig CO₂-neutral werden. Da die Nutzung von Wasserstoff als Brennstoff in industriellen Feuerungsprozessen derzeit jedoch nicht zum technischen Standard gehört, besteht großer Bedarf, die Nutzungsmöglichkeiten und Auswirkungen auf den eigentlichen Schmelzprozess, die Produktqualität, die Schadstoffemissionen usw. zu untersuchen.

Im Rahmen dieses Projekts wurden die Auswirkungen von Wasserstoff auf den sehr sensiblen Schmelzprozess der Glasherstellung, die Produktqualität und Schadstoffemissionen untersucht. Das Projekt betrachtete sowohl die Auswirkungen der Beimischung steigender Wasserstoffanteile im Erdgas als auch der Nutzung von reinem Wasserstoff als Brennstoff. Hierzu wurden verschiedene Experimente an einem Hochtemperaturversuchsofen des GWI durchgeführt. Zudem wurden mittels Prozesssimulationen und Standortanalysen die Wasserstoffpotenziale für die Glasindustrie in NRW ermittelt.

2 Stand der Forschung und Motivation

Mit 388 Branchenbetrieben mit jeweils mehr als 20 Mitarbeitern zur Herstellung von Behälter-, Flach-, Gebrauchs- und Spezialglas, Glasfasern sowie der Glasbearbeitung und -veredelung ist Deutschland innerhalb der Europäischen Union Marktführer im Bereich der Glasproduktion. Insgesamt wurden im Jahr 2020 etwa 7,4 Mio. t Glas hergestellt. Davon sind ungefähr 56 % Hohlglas, 27 % Flachglas. Der Rest sind Glasfasern sowie Gebrauchs- und Spezialglas, siehe **Abbildung 2.1**.

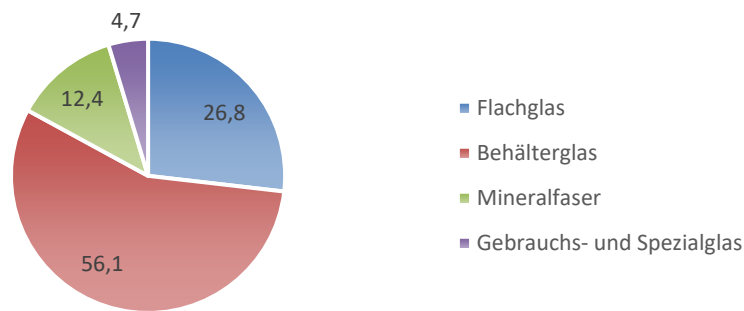


Abbildung 2.1: Produktion der verschiedenen Glasarten [3]

Bei der Glasherstellung ist der Einsatz von Erdgas von zentraler Bedeutung. Etwa 81 % der gesamten Glasproduktion erfolgen in regenerativen Glasschmelzwannen [4]. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind konventionelle Technologien wie Luft- und/oder Gemenge-/Scherbenvorwärmung oder die Verbrennung mit reinem Sauerstoff in Hinblick auf weitere Effizienzsteigerungen größtenteils ausgereizt und bieten daher kaum weiteres Potenzial, Glasschmelzwannen zu dekarbonisieren. Typische Vertreter solcher Schmelzaggregate sind in **Abbildung 2.2** dargestellt.

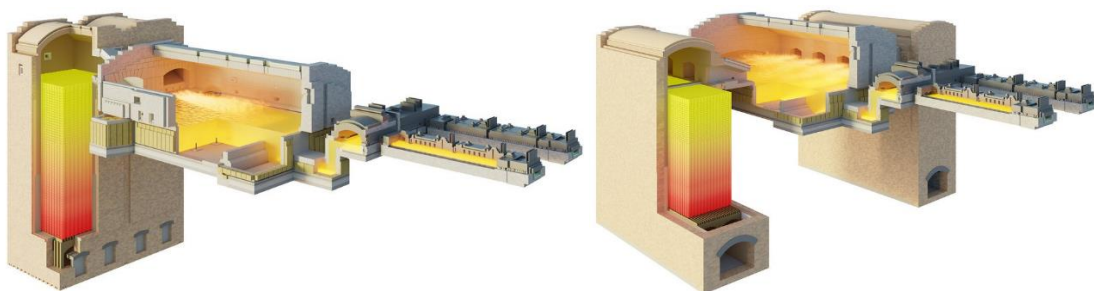


Abbildung 2.2: Regenerative U-Flammenwanne (links) [5] und Querflammenwanne (rechts) [6]

In U-Flammenwannen werden zwei Brennerhäuse in Kombination mit jeweils einem Regenerator nebeneinander an der Stirnwand des Ofens angeordnet. Die Brenner sind unterhalb vom Lufteintritt positioniert. Durch diese sogenannte Underport-Feuerung wird bewusst eine schlechte Mischung von Brenngas und Luft erreicht, sodass sich lange Flammen bilden können. Auf diese Weise wird die Wärme in die Schmelze, die im Wesentlichen durch die Strahlung erfolgt, gleichmäßig über das gesamte Glasbad übertragen. Von der Einströmung bis zum Austritt verläuft die Strömung U-förmig, daher der Name der U-Flammenwanne.

Ein ähnliches Prinzip besitzen auch Querbrennerwannen, wobei dort die Ports an den Seitenwänden positioniert sind. Die Flamme ist von einer Seite der Wanne zur gegenüberliegenden Seite gerichtet, was die Bezeichnung des Wannentyps erklärt. Die Abgase verlassen den Verbrennungsraum durch den gegenüberliegenden Port.

Typisch für regenerative Anlagen ist, dass sie in einem bestimmten Zyklus abwechselnd von befeuert werden. Dieses Vorgehen ermöglicht das Aufheizen eines der beiden Regeneratoren. Nach einer bestimmten Zeitperiode (meist 20 - 30 Minuten) wird die Feuerungsrichtung geändert, der aufgeheizte Regenerator erwärmt nun die Verbrennungsluft auf bis zu 1.450 °C, während der zweite Regenerator durch das heiße Abgas thermisch aufgeladen wird.

Die Elektrifizierung dieser Aggregate mit grünem Strom wäre denkbar. Allerdings sind elektrisch beheizte Glaswannen für die industrielle Herstellung von Massengläsern, wie Behälter- und Flachglas bisher noch nicht entwickelt worden und daher nicht verfügbar [2]. Eine weitere Alternative ist der Einsatz von grünem Wasserstoff. Den größten Hebel zur Dekarbonisierung der Glasindustrie bietet der Einsatz von Wasserstoff in regenerativen Glasschmelzwannen, da aufgrund der weiten Verbreitung dieses Wannentyps deutschlandweit die höchsten CO₂-Emissionen entstehen. Aus diesem Grund lag der Fokus dieses Forschungsvorhabens darin, die Auswirkungen von Wasserstoff auf die Verbrennung sowie auf die Glasqualität in regenerativen Glasschmelzwannen der Glasindustrie zu untersuchen.

3 Forschungsziele und angestrebte Forschungsergebnisse

3.1 Forschungsziele

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel dargelegt, sind konventionelle Maßnahmen zur CO₂-Reduktion bei der Glasherstellung weitestgehend ausgeschöpft. Eine Möglichkeit, den Glasherstellungsprozess vollständig zu derkarbonisieren, bietet der Einsatz von grünem Wasserstoff, dessen Auswirkungen auf die Verbrennung und die Glasqualität aber Stand heute nicht hinreichend bekannt sind. Das übergeordnete Ziel dieses Forschungsvorhaben bestand darin, die Auswirkungen von Wasserstoffzumischungen im Erdgas oder auch des Einsatzes von reinem Wasserstoff in Verbrennungsprozessen der Glasindustrie zu untersuchen. Die Untersuchungen sollen zum einen Ergebnisse zur Beurteilung und Bewertung von Auswirkungen auf Produktqualität, Lebensdauer und Fahrweisen bereitstellen. Andererseits sollen die Erkenntnisse potenzielle Hemmnisse und Lösungsstrategien aufzeigen. Hierzu wurden mehrere Aspekte untersucht, die im Folgenden aufgelistet sind.

1. Im ersten Schritt bestand das Bestreben darin, die gesamte Erzeugungskette der Glasherstellung auf das Zumischungspotenzial bzw. den Zumischungsbedarf für den Standort Nordrhein-Westfalen durch die enge Zusammenarbeit mit den Betreibern vor Ort zu analysieren.
2. Ein weiteres Ziel war es, die Auswirkung von verschiedenen Wasserstoffzumischraten bis hin zu 100 % Wasserstoffnutzung auf die Verbrennung in einem semi-industriellen Ofen zu untersuchen. (z. B. in Bezug auf Effizienz, Wärmeübertragung, Schadstoffe, Temperaturen, CO₂-Emissionen, sicherheitstechnische Aspekte, ...)
3. Der dritte Aspekt bestand darin, die Auswirkungen auf die Glasqualität bei verschiedenen Wasserstoffzumischraten bis hin zu 100 % Wasserstoffnutzung aufzuzeigen.
4. Neben den praxisnahen experimentell durchgeführten Untersuchungen sollte der Einfluss von Wasserstoff in einer realen Querbrennerwanne mittels numerischer Simulationen analysiert werden.
5. Zum Schluss wurde eine standortbasierte GIS-Analyse (GIS: Geographic Information System) durchgeführt. Die Absicht war es, das Erzeugungspotenzial von Wasserstoff mit EE-Strom am Standort der Glasproduktionsanlagen in NRW zu identifizieren.

Die angestrebten Ziele werden in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Bundesverband Glas und mit der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, aber auch Brennerherstellern und Betreibern von Glasstandorten erarbeitet, um die obengenannten Aspekte umfassend und im Detail zu erfassen.

3.2 Angestrebte Forschungsergebnisse und innovativer Beitrag

Aus den oben genannten Forschungszielen lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:

1. Erfassung des Wasserstoffbedarfs in den einzelnen Prozessen entlang der Glasherstellungskette. Analyse von Hemmnissen und Herausforderungen im Zusammenhang mit

dem Einsatz von Wasserstoff in Glasproduktionsanlagen durch eine enge Kooperation mit den Betreibern.

2. Aufzeigen von Möglichkeiten für den Einsatz von Wasserstoff in Air-Fuel-Anwendungen der Glasindustrie durch detaillierte Analyse von verbrennungstechnischen Aspekten, wie z. B. Temperatur, Flammenlänge, Konzentrationen sowie Untersuchungen der Produktqualität in semi-industriellen Maßstab.
3. Aufzeigen von möglichen Auswirkungen des Wasserstoffs auf die Produktqualität
4. Bestimmung des lokalen (bis zu 20 km Radius um eine Glasschmelzwanne) Wasserstoffherzeugungspotenzials durch den Einsatz von grünem Strom.

Innovativer Beitrag der Forschungsergebnisse

Die Reduzierung der CO₂-Emissionen industrieller Prozesse ist für die Energiewende unumgänglich. Die Auswirkungen der Nutzung von Wasserstoff in Verbrennungsprozessen, die auf den Einsatz von Erdgas ausgelegt und optimiert wurden, sind jedoch für Anlagenbetreiber schwer abzusehen und stellen eine große Herausforderung zur Nutzung dieser Brennstoffe dar. Daher soll mittels des geplanten Vorhabens die technische Machbarkeit der Wasserstoffnutzung in industriellen Verbrennungsprozessen speziell der Glasindustrie untersucht und dargelegt werden, um die Akzeptanz zur Einsetzung von Wasserstoff in der Glasbranche zu steigern.

Dazu werden mittels experimenteller und numerischer Ansätze verschiedenste Aspekte der Wasserstoffnutzung untersucht, um Anlagenbetreibern Auswirkungen auf das Glasprodukt, in Form von Qualität und Effizienz, sowie auf den Verbrennungsprozess und die Anlagensicherheit zu demonstrieren und praxisnah darzustellen. Neben der Betrachtung der Wasserstoffnutzung in einzelnen Prozessen, werden in der vorliegenden Untersuchung mittels Prozesssimulationen und GIS-Analysen auch ganzheitliche sowie standortbasierte Datenanalysen durchgeführt. Damit können für unterschiedliche vorhandene und zukünftige Glasstandorte in NRW verschiedene Bedarfs- und Versorgungsszenarien ermittelt und dargestellt werden.

Auf Basis der Erkenntnisse des Vorhabens und der derzeitigen technischen Entwicklung werden zudem Handlungsempfehlungen für verschiedene Prozesse und Standorte ermittelt. Dadurch können Anlagenbetreibern aktuelle Problemstellungen und Hemmnisse dargelegt sowie Lösungswege und Kompensationsmaßnahmen aufgezeigt werden.

4 Analyse des Glasherstellungsprozesses

4.1 Glasherstellungsprozesses

In der Glasindustrie werden verschiedene Glasarten hergestellt (vgl. **Abbildung 2.1**), die aber trotz ihrer unterschiedlichen Glaseigenschaften einen ähnlichen Prozess bis zur Fertigstellung durchlaufen. Lediglich bei der Zusammensetzung der Materialien, welche später die Glassorte und -eigenschaften bestimmen, sowie bei der Formgebung und Veredelung treten Unterschiede auf. So wird bei der Herstellung von Behälterglas ein Speiser (Feeder) mit anschließender Formgebungsmaschine (IS-Maschine) zur Herstellung von Getränkeflaschen und Nahrungsmittel-Gläsern verwendet, während bei der Flachglasherstellung die Formgebung über ein sogenanntes Floatbad erfolgt. Bei der Herstellung von Wirtschaftsglas (Trinkgläser etc.) wird als Formgebungsmaschine meist eine sogenannte Rundläufermaschine verwendet.

Der allgemeine Ablauf der Glasherstellung ist in **Abbildung 4.1** zu sehen. Dieser beginnt mit der Rohstoffanlieferung. Im nächsten Schritt werden die verschiedenen Rohstoffkomponenten (z. B. Sand, Soda, Kalk, Dolomit, Feldspat, Recycling-Glas) in einem bestimmten Verhältnis zu einem Gemenge gemischt. Das Gemenge, auch Charge genannt, wird über das sogenannte Doghouse in die Glasschmelzwanne zugegeben, in der der eigentliche Glasherstellungsprozess bei rund 1.600 °C erfolgt. Zur Erreichung der notwendigen Glasschmelztemperaturen von etwa 1.500 - 1.600 °C wird in den meisten Fällen entweder eine Glasschmelzwanne mit Underport-Feuerung und regenerativer Luftvorwärmung (regenerative Glasschmelzwanne) oder eine Oxy-Fuel-Glasschmelzwanne realisiert. Der häufigste Weg das Gemenge mit Wärme in der Schmelzwanne zu versorgen, besteht darin, fossile Brennstoffe bzw. Erdgas über dem Gemengebad zu verbrennen, das kontinuierlich in den Ofen eingespeist und dann in geschmolzenem Zustand aus dem Ofen abgezogen wird. Damit eine gleichmäßige Wärmeübertragung durch Strahlung über das gesamte Glasbad erfolgen kann, werden in regenerativen Glasschmelzwannen lange nicht-vorgemischte Flammen realisiert, in denen bewusst eine schlechte Mischung zwischen Oxidator und Erdgas eingestellt wird. Am Einlauf in die Glasschmelzwanne verläuft der Schmelzprozess aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit des Gemenges langsamer. Erst wenn die Glasschmelze transparent wird, beginnt der Schmelzprozess. Im hinteren Bereich der Glasschmelzwanne wird das Schmelzgut vollständig homogenisiert und von Blasen befreit. Der Schmelzvorgang ist der energieintensivste Prozessschritt. Der Schmelzvorgang kann abhängig von der Glasart und dem Feuerungsprozess bis zu 85 % des gesamten Erdgasbedarfes (und damit auch der energiebedingten CO₂-Emissionen) ausmachen. Das geschmolzene Glas durchläuft anschließend einen Feeder, damit es auf eine bestimmte Temperatur eingestellt und thermisch homogenisiert wird. Auf diese Weise erhält die Glasschmelze eine gewünschte Viskosität, damit sie im nächsten Schritt bei der Formgebung zum jeweiligen Produkt geformt werden kann. Im Feeder wird die benötigte thermische Energie in der Regel ebenfalls durch die Verbrennung von Erdgas bereitgestellt. Hierzu werden viele kleine Vormischbrenner verwendet. Zur Vermeidung von Produktschädigung werden im letzten Produktionsschritt thermische Spannungen im Glas durch eine gezielte Kühlung im

Kühler sukzessive abgebaut. Abschließend erfolgen nach einer umfangreichen Qualitätskontrolle die Palettierung und Verpackung der Glasprodukte. Der prinzipielle Ablauf ist für nahezu alle Glasprodukte identisch.

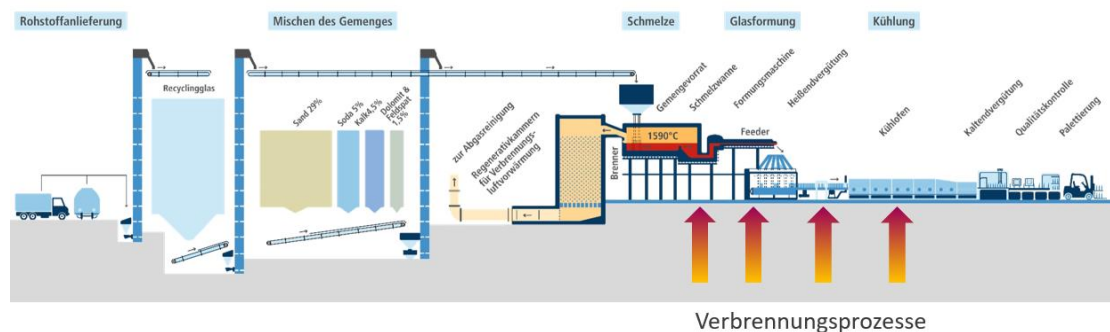


Abbildung 4.1: Prozesskette der Behälterglas-Herstellung (Quelle: BV Glas), mit den Besonderheiten und Aufgaben der verbrennungsbasierten Prozessschritte (Quelle: BV Glas)

4.2 Daten zur Glasindustrie in NRW

Die entscheidenden Verbrennungsprozesse sind zum einen die Schmelzwanne, der Feeder sowie die Kühlöfen. Um den allgemeinen Prozessablauf mit den in Nordrhein-Westfalen vorhandenen Glasschmelzanlagen abzugleichen, wurde ein Fragebogen entwickelt und dieser den Glas herstellenden Unternehmen übersandt. Alle in Nordrhein-Westfalen tätigen Glashütten mit Glasschmelzanlagen sind Mitglied im Bundesverband Glasindustrie (BV Glas) oder im Fall der Glaswolle-Schmelzanlagen über eine Konzerngesellschaft assoziiert. Es handelt sich dabei um 5 Flachglas-, 9 Behälterglas-, 2 Wirtschaftsglas- und 2 Glaswolle-Schmelzwannen. Dabei sind die Flachglas-Wannen die größten Anlagen ihrer Art in Deutschland. Insgesamt stellen die genannten 18 Glasschmelzanlagen mit etwa 3 TWh/a mehr als 20 % des Energieverbrauchs und des CO₂-Ausstoßes der Glasindustrie in Deutschland dar. An der Umfrage beteiligten sich bis auf das Unternehmen, das die beiden Glaswolle-Schmelzanlagen betreibt, alle oben genannten Unternehmen. Die Beteiligung an der Umfrage wird daher als sehr positiv gewertet. Aus kartellrechtlichen Gründen ist der BV Glas verpflichtet, keine Einzeldaten aus der Umfrage, sondern nur aggregierte und anonymisierte Werte zu veröffentlichen. Trotz dieser Einschränkungen sind die ermittelten Daten sehr aussagekräftig.

Glasschmelzanlagen werden 24 Stunden am Tag und 365 Tage im Jahr über einen Zeitraum von 10 - 20 Jahren ohne Pause betrieben (sog. Wannenreise). Erst nach dieser Betriebszeit erfolgt die komplette Reparatur bzw. der Neuaufbau der Glaswanne. Dies wird Kaltreparatur oder Hauptreparatur genannt. Nur bei der Kaltreparatur lassen sich Energieeffizienzmaßnahmen bis hin zu neuesten, innovativen Technologien implementieren und umsetzen. Die in der Umfrage genannten Glaswannen haben ein durchschnittliches Alter von 7,2 Jahren. Der Anlagenpark befindet sich daher – verglichen mit der Wannen-Betriebszeit – in einem mittleren Alter. Die Unternehmen gaben an, dass die Anlagen im Mittel 14,3 Jahre betrieben werden sollen. Diese Zahl entspricht den Erwartungen und zeigt, dass bis zum Jahr 2050 zur Erreichung der Klimaneutralität im Mittel nur noch maximal zwei Kaltreparaturen pro Glasschmelzwanne möglich sind.

Die genehmigte Produktionsmenge der Glaswannen beträgt bei 100-prozentiger Auslastung 2,4 Millionen t Flach- und Behälterglas. Nimmt man eine Auslastung von 95 % an, entspricht dies einer Produktionsmenge von 2,3 Millionen t geschmolzenem Glas. Bei einer Ausbringung von 85 % wären das knapp 2,0 Millionen t verkaufsfähiges Glas. Bezogen auf die 2019 produzierte gesamte Glasproduktion in Deutschland von 6,7 Millionen t sind dies 30 %.

Von den 16 bei der Umfrage gemeldeten Schmelzwannen sind die 9 Behälterglaswannen ausschließlich als sog. U-Flammen-Wannen und die 5 Flachglaswannen als sog. Querbrennerwannen ausgelegt. Die Art der Luftvorwärmung ist bei allen 16 Wannen regenerativ. Es werden keine Oxy-Fuel-Wannen eingesetzt. Bei 14 von 16 Wannen kommt ausschließlich Erdgas zum Einsatz, während bei den übrigen beiden eine Mischfeuerung aus Erdgas und schwerem Heizöl verwendet wird. Der Einsatz von schwerem Heizöl sollte nach Angaben der Betreiber in den nächsten Jahren eingestellt und auf reine Erdgas-Feuerung umgestellt werden. Aufgrund des Ukraine Konflikts und der damit zutage getretenen Abhängigkeit von russischem Erdgas, wird die Umstellung auf eine Erdgasfeuerung auf einen späteren Zeitpunkt verschoben.

Im Produktionsprozess werden Erdgas bzw. Brennstoffe in der Behälterglasindustrie in den Prozessschritten Schmelzen, Feeder und Kühlöfen eingesetzt, während Erdgas bzw. Brennstoffe in der Flachglasindustrie nur für das Schmelzen verwendet werden. Aus verfahrenstechnischen Gründen wird in der Flachglasindustrie das erforderliche Floatbad elektrisch beheizt. Interessant ist auch, dass hier die Kühlöfen ausschließlich elektrisch beheizt werden.

4.3 Hemmnisse und Herausforderungen bei Einsatz von Wasserstoff in der Glasindustrie aus Sicht der Betreiber

Die Betreiber sehen zum jetzigen Zeitpunkt folgende Hemmnisse bezüglich einer Wasserstoffzumischung in der Schmelzwanne:

- Es ist momentan keine Infrastruktur zur Nutzung von Wasserstoff vor Ort verfügbar. Der Einfluss auf das Feuerfest-Material und die Glasqualität sind unbekannt.
- Erhöhte NaOH-Konzentrationen mit der Gefahr von Feuerfest-Korrosion könnten möglich sein.
- Bei Änderung der Gaszusammensetzung muss die MSR-Technik (Messen-Steuern-Regeln) gegebenenfalls angepasst werden.
- Eine aktuelle Messung oder Erfassung der Gasbeschaffenheit (einschließlich H₂) muss installiert werden.
- Die Betreiber sehen zum jetzigen Zeitpunkt als maximale Obergrenze bezüglich einer Wasserstoffbeimischung:
 - 10 Vol.-% H₂, wenn die bestehende Brenner- und MSR-Technik verwendet werden.
 - 100 % Wasserstoff, wenn neues Equipment und neue MSR-Technik zur Verfügung stehen. Allerdings könnte dann direkt auf Oxy-Fuel-Technik gewechselt werden, wenn H₂ mittels Elektrolyse hergestellt wird und der Sauerstoff als Nebenprodukt anfällt.

- Die Betreiber sehen für die Zukunft, dass Erdgas mittel- bis langfristig (Zeithorizont 2030/2050) durch Wasserstoff ersetzt werden wird, um eine verbrennungstechnisch CO₂-freie Produktion zu erreichen.
- Der Aufwand für die Umrüstung der Schmelzwanne auf Wasserstoff wird von 80 % der Befragten als „hoch“ und von 20 % der Befragten als „mittel“ eingeschätzt.

Der Feeder existiert verfahrenstechnisch nicht bei der Flachglasproduktion, sondern bei den betrachteten Anlagen nur bei der Behälterglas-Produktion. In allen 5 Glasherstellungsanlagen werden hier erdgasbefeuerte Vormischbrenner verwendet.

Hinsichtlich der Hemmnisse zum Einsatz einer Wasserstoffzumischung im Feeder sehen die Betreiber zum jetzigen Zeitpunkt, dass keine Infrastruktur zur Nutzung von Wasserstoff vor Ort verfügbar ist. Als maximale Obergrenze für die H₂-Beimischung wird wie bei der Schmelzwanne unter den jetzigen Bedingungen 10 Vol.-% und mit neuem Equipment 100 Vol.-% Wasserstoff als realistisch angesehen. Grundsätzlich sehen die Betreiber, dass der Wasserstoffeinsatz im Feeder eine Zukunft hat. Der Aufwand der Umrüstung auf eine Wasserstoff-Nutzung wird von allen Befragten als „hoch“ eingeschätzt.

Bezüglich der H₂-Beimischung in den Kühltöfen wurde bereits oben dargelegt, dass dies nur für die Behälterglasindustrie infrage kommt, da die Kühltöfen in der Flachglasindustrie elektrisch beheizt werden. Für die Beheizung mit Brennstoffen in den Kühltöfen kommt ausschließlich Erdgas in Gebläsebrennern zum Einsatz. Als Hemmnisse für die Wasserstoffzumischung wird erneut die fehlende Infrastruktur aber auch eine höhere Flammentemperatur angegeben, die zu Problemen bei der Auskleidung der Kühltöfen führen könnte. Als maximale Obergrenze der H₂-Beimischung werden unter anderem 40 Vol.-% geschätzt. Allerdings geben einige Befragte auch an, dass dies noch ermittelt werden muss. Interessant ist, dass die Befragten die Wasserstoff-Beimischung bzw. Wasserstoff-Befuerung in den Kühltöfen als nicht zukunftsträchtig ansehen. Die Zukunft liege eher in einer elektrischen Beheizung. Der Aufwand für eine Umrüstung der gasbetriebenen Kühltöfen wird ebenfalls hoch eingeschätzt.

4.4 CO₂-Reduktionsanalyse in einer Behälterglaswanne

Die gesamten CO₂-Emissionen der Glasindustrie in Deutschland betragen 2019 3,981 Millionen t [7]. Davon sind 3,115 Millionen t energiebedingte und 866 kt rohstoffbedingte CO₂-Emissionen. Die verbrennungsbedingten CO₂-Emissionen werden während der Verbrennung in der Glasschmelzwanne, im Feeder und im Kühltöfen erzeugt, wobei in der Glasschmelzwanne mit Abstand am meisten CO₂ entsteht. Die **Abbildung 4.2** zeigt die spezifischen CO₂-Emissionen und das CO₂-Reduktionspotenzial bei verschiedenen Zumischungsraten von grünem Wasserstoff im Methan. Das ist eine rein chemische Betrachtung, also unabhängig von Prozessparametern und Effizienzen.

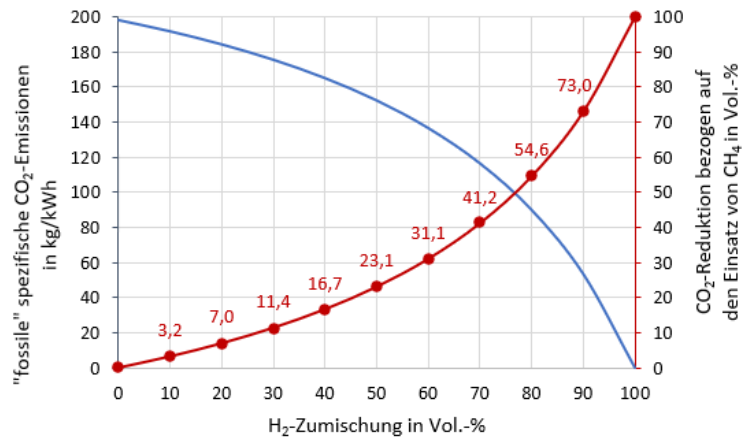


Abbildung 4.2: CO₂-Reduktion (rote Kurve) für verschiedene H₂-Zumischungen im Methan (chemische Betrachtung), (Quelle: GWI)

Die Graphik macht deutlich, dass es keinen linearen Zusammenhang zwischen dem CO₂-Reduktionspotenzial und der volumetrischen H₂-Zumischungsrate im Methan gibt. Bei 10 Vol.-% Wasserstoff werden 3,2 % weniger CO₂ und bei 20 Vol.-% Wasserstoff etwa 7,0 % weniger CO₂ emittiert. Erst bei einem CH₄-H₂-Gemisch von 20/80 Vol.-% werden die CO₂-Emissionen um über 50 % (ca. 54,6 %) reduziert.

Bei einem Brennstoffwechsel reicht es in der Regel nicht aus, nur die Chemie zu betrachten, sondern es müssen die Systemeffizienzen miteinbezogen werden. Unter Berücksichtigung der Anlageneffizienzen wurde deshalb das CO₂-Reduktionspotenzial exemplarisch für eine Behälterglaswanne detaillierter ermittelt. Dazu wurden das Schmelzaggregat und der Feeder separat bilanziert. Der Kühlofen wurde an dieser Stelle nicht weiter betrachtet. Dies hatte zwei Gründe: Zum einen sind dort die eingesetzten Energiemengen verhältnismäßig gering. Zum anderen hat die Umfrage ergeben, dass bei Kühlöfen in Zukunft eine Elektrifizierung favorisiert wird (vgl. Kapitel 4).

Als Referenzgas wurde in erster Näherung Methan angenommen, da Methan in der Regel mit mindestens 90 Vol.-% die Hauptkomponente von Erdgas H darstellt [8]. Grundsätzlich ist der Energiebedarf beim Glasschmelzen abhängig von der Glasart, dem Schmelzaggregat, dem Alter der Anlage sowie der Befeuungsart und den Prozessparametern. In Anlehnung an die Umfrageergebnisse wurde folgende Situation angenommen. Die Behälterglaswanne soll 250 t Glas pro Tag produzieren. Dafür sind ca. 5.000 MJ/t im Schmelzaggregat sowie 500 MJ/t im Feeder erforderlich. Das entspricht eine Feuerungsleistung von 15 MW in der Wanne und 1,5 MW im Feeder. Im Jahr beträgt der Methanverbrauch in der Wanne somit etwa 126.736 MWh/a und im Feeder ca. 12.674 MWh/a. In beiden Aggregaten ist die Luftzahl in der Regel auf etwa 1,05 eingestellt. Die Luftvorwärmung im Schmelzaggregat liegt bei ca. 1.400 °C. Im Feeder findet keine Luftvorwärmung statt, da dort Vormischbrenner zum Einsatz kommen. Die Abgastemperatur in einer Glasschmelzwanne (Feeder) beträgt üblicherweise etwa 1.500 °C (1.200 °C). Die Daten sind in **Tabelle 4.1** zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Betriebsbedingungen einer Behälterglaswanne und eines Feeders an einem Beispielprozess

		<u>Glasschmelzwanne</u>	<u>Feeder</u>
Brennerleistung (CH ₄)	[kW]	15.000	1.500
Luftzahl	[-]	1,05	1,05
Luftvorwärmtemperatur	[°C]	1.400	-
Abgastemperatur	[°C]	1.500	1.200

Durch eine Energiebilanzierung ergeben sich folgende Nutzleistungen/Lastwärmern im Regelbetrieb (Einsatz von Methan). Die Lastwärme gibt hier die Summe aus Wandwärmeverlusten und der Wärme, die ins Gut übertragen wird, an.

Tabelle 4.2: Lastwärme in einer Behälterglaswanne und im Feeder an einem Beispielprozess

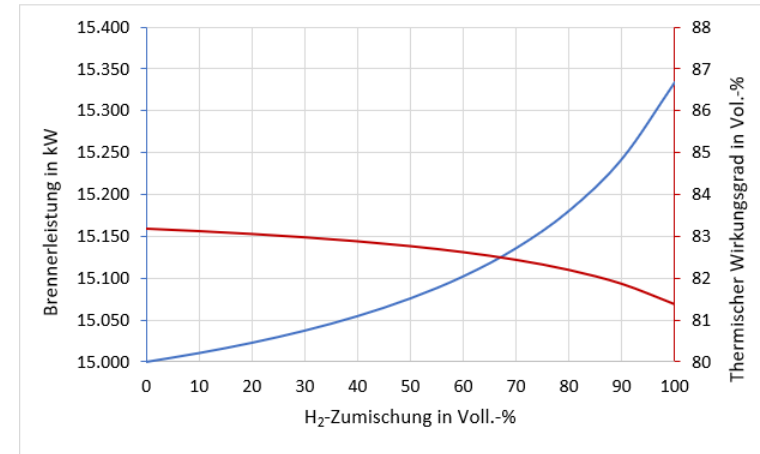
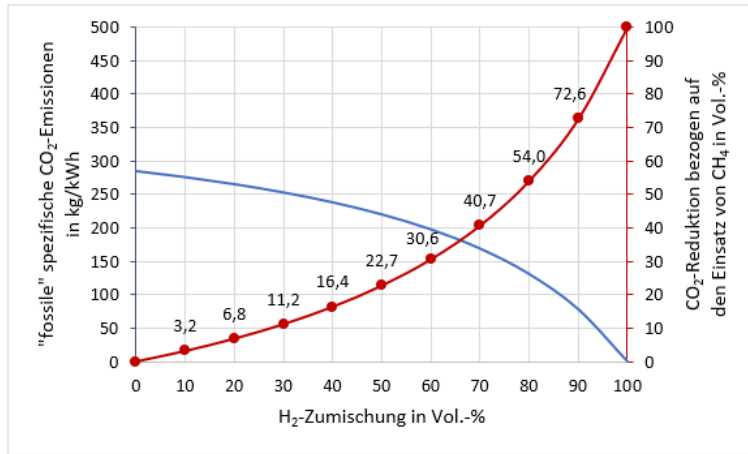
		<u>Glasschmelzwanne</u>	<u>Feeder</u>
Lastwärme	[kW]	12.479	653

Damit der Prozess energetisch unverändert bleibt, müssen bei Änderung des Gasgemisches infolge einer H₂-Zumischung die notwendigen Prozessgrößen (Lastwärme, Abgastemperatur) durch Regelung der Brennerleistung konstant gehalten werden.

In **Abbildung 4.3** sind die Ergebnisse dargestellt. Der Wirkungsgrad-Trendverlauf (rote Kurve, rechte Diagrammspalte) ist abhängig von der Luftvorwärmtemperatur und der adiabaten Flammentemperatur des Brenngases. Im Feeder resultieren Effizienzverbesserungen, je höher der Wasserstoffanteil im H₂-CH₄-Gemisch ist. Anders sieht es aus, wenn die Luft, wie im Falle der regenerativen Glasschmelzwanne, vorgewärmt ist. Bei H₂-Zumischung wird dann weniger Wärmeleistung mit der Luft in das Schmelzaggregat eingetragen. Die Differenz muss durch eine Erhöhung der Brennerleistung kompensiert werden, damit die Energiebilanz erfüllt ist. Daher sinkt die Effizienz der Glasschmelzwanne. Auf diese Thematik wird nochmal später in Kapitel 7.3 eingegangen (vgl. **Abbildung 7.7**).

Die CO₂-Reduktion (rote Kurve, linke Diagrammspalte) hat einen ähnlichen Verlauf wie in **Abbildung 4.2**. Ein Vergleich zeigt, dass bei Berücksichtigung der Effizienzen die CO₂-Emissionen von der rein chemischen Betrachtung abweichen. Im Falle der Glasschmelzwanne liegen die Abweichungen bei bis zu 1 %, beim Feeder hingegen bis zu ca. 3 %. Die Abweichung bei der Berechnung der CO₂-Emissionen wird durch die Vernachlässigung von Prozesseffizienzen umso größer, je höher die H₂-Zumischungsrate im Methan ist.

Glasschmelzwanne



Feeder

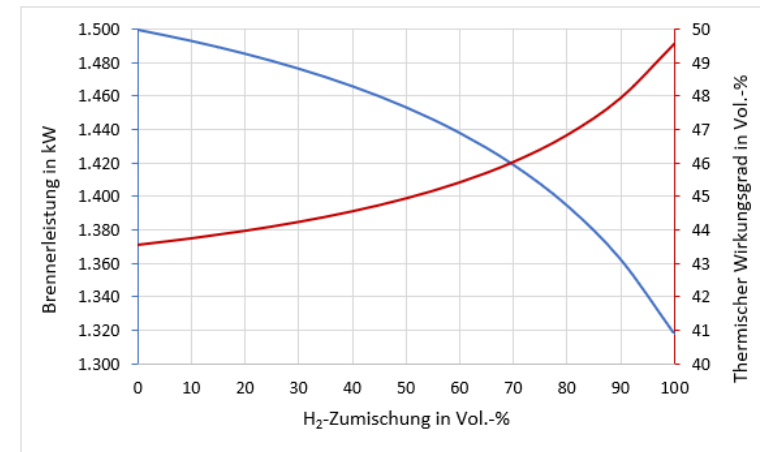
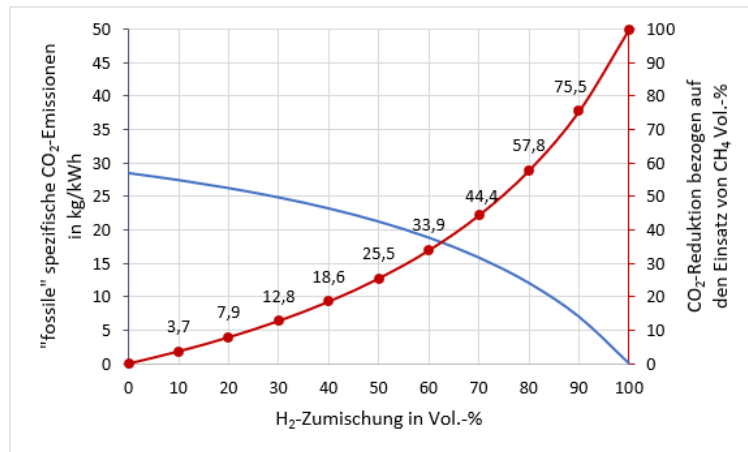


Abbildung 4.3: Spezifische CO₂-Emissionen, CO₂-Reduktionspotenzial und thermischer Wirkungsgrad in einer Behälterglasschmelzwanne unter Berücksichtigung der Prozesseffizienzen (Quelle: GWI)

5 Untersuchung der Verbrennung von H₂-Erdgas-Gemischen

Erdgas H, das in der Regel zu mindestens 90 Vol.-% Methan besteht, und Wasserstoff unterscheiden sich in verschiedenen physikalischen und verbrennungstechnischen Kenngrößen wie der Dichte, dem Heizwert und adiabaten Verbrennungstemperaturen etc. teils deutlich. In **Tabelle 5.1** sind einige thermochemische Kenngrößen und Stoffdaten von Methan und Wasserstoff angegeben. Diese wurden mittels GWI-interner Software berechnet (Bezugssystem 25 °C/0 °C).

Tabelle 5.1: Stoffwerte und verbrennungstechnische Kenngrößen von Wasserstoff und Methan (25°C / 0°C) [GWI]

	Einheit	CH ₄	H ₂	relative Abweichung in %
Normdichte	[kg/m _N ³]	0,7175	0,0899	- 87,47
Heizwert (volumetrisch)	[MJ/m _N ³]	35,89	10,79	- 69,74
Brennwert (volumetrisch)	[MJ/m _N ³]	39,83	12,74	- 68
oberer Wobbe-Index	[MJ/m _N ³]	55,47	50,14	-9,61
untere Zündgrenze	[Vol.-%]	5,00	4,00	- 20
obere Zündgrenze	[Vol.-%]	15,00	74,20	394,6
Adiabate Flammentemperatur (λ = 1)	[°C]	2774	2761	-0,47
Min. Sauerstoff-Bedarf	[m _N ³ O ₂ /m _N ³ Gas]	2,00	0,50	- 75

Daher galt es im Forschungsvorhaben, die Auswirkungen auf das Verbrennungsverhalten verschiedener Wasserstoffzumischungsgrade bis zur reinen Wasserstoffnutzung für unterschiedliche Feuerungsprozesse der Glasproduktion zu untersuchen. Zu den wichtigen Aspekten zählen z. B. die Wärmeübertragung, Schadstoffentstehung und das Strömungsverhalten.

5.1 Versuchsofen und Versuchsdurchführung

Im Rahmen der Versuche wurde am Hochtemperaturofen des GWI eine Underport-Konfiguration an der Ofenstirnwand montiert, damit ähnliche Einströmbedingungen wie in einer regenerativen Glasschmelzwanne vorliegen. Die **Abbildung 5.1** zeigt links im Bild eine Aufnahme des Aufbaus und auf der rechten Bildhälfte die Anordnung der Medienzugänge sowie die geometrischen Gegebenheiten der Underport-Konfiguration. Zur Brenngaszugabe wurde eine handelsübliche Gasregelanze, die von einem Brennerhersteller im Rahmen des Projektes zur Verfügung gestellt wurde, verwendet. Auf die Funktion und Verwendung der Regellanze wird später noch näher eingegangen.

Zur Erreichung der hohen Luftvorwärmtemperatur von etwa 1.200 °C wurde die Underport-Feuerung luftseitig mit einem Drehbettregenerator (Typ: EcoReg©) kombiniert. Die **Abbildung 5.1** zeigt in der linken Bildhälfte den Verbund aus Luftvorwärmer und Underport-Feuerung. Die Funktion des eingesetzten, kontinuierlich arbeitenden Drehbettregenerators ist in der

Abbildung 5.2 schematisch dargestellt. In dieser Konfiguration besteht der Luftvorwärmer aus zwei unterschiedlichen Anlagenteilen:

1. Brennkammer zur Herstellung von heißem Rauchgas
2. Drehbettregenerator zur Übertragung der Wärme an die Verbrennungsluft

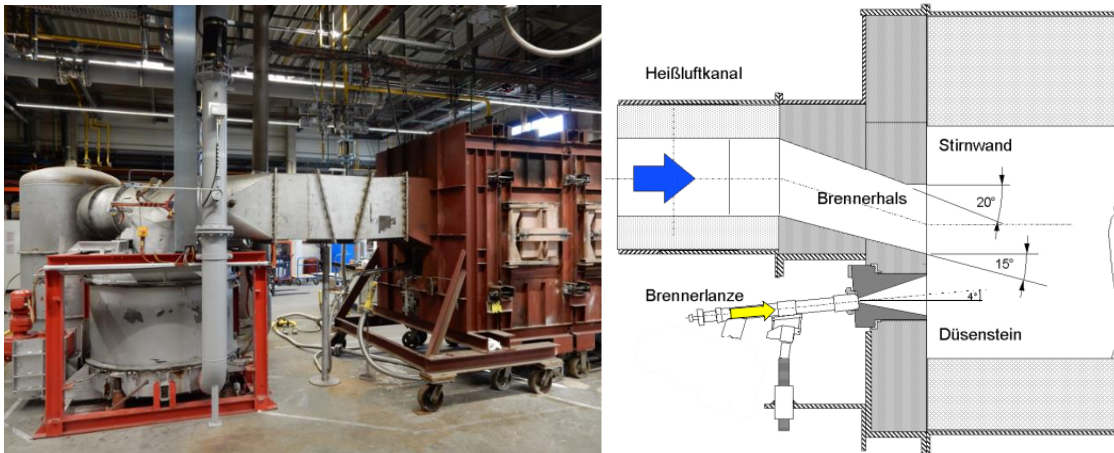


Abbildung 5.1: Versuchstand für experimentelle Untersuchungen mit einer Underport-Feuerung (Quelle: GWI)

Mit einer Feuerungsleistung von bis zu ca. 1,4 MW wird in der Brennkammer des Regenerators eine definierte Menge Rauchgas mit einer Temperatur von bis zu 1.500 °C erzeugt. Das Rauchgas durchströmt im Anschluss einen mit keramischen Wabenkörpern gefüllten Drehbettregenerator. Während der Durchströmung lädt sich das keramische Füllmaterial thermisch auf. Das Rauchgas verlässt den Regenerator mit einer Temperatur von ca. 200 °C. Durch die kontinuierliche Drehbewegung des Regenerators kann die in den keramischen Waben gespeicherte thermische Energie an die Verbrennungsluft übertragen werden. Die Verbrennungsluft für die Underport-Feuerung strömt mit ca. 25 °C in den Drehbettregenerator ein und wird auf eine Temperatur von ca. 1.200 °C vorgewärmt. Aufgrund der sich bewegenden Anlagenteile, der sehr hohen Temperaturen und der daraus resultierenden Komplexität hinsichtlich der Dichtung einzelner Anlagenkomponenten, ist ein geringfügiger Kurzschluss zwischen dem erzeugten Rauchgas und der vorzuwärmenden Verbrennungsluft technisch unvermeidbar.

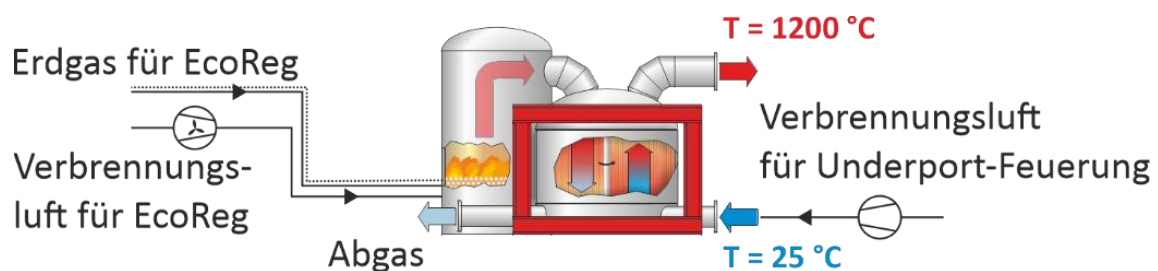


Abbildung 5.2: Ultrahochtemperaturluftvorwärmer EcoReg© (Quelle: GWI)

Mit dem oben genannten Versuchsaufbau wurden Messreihen mit Erdgas, Wasserstoff und H₂-Erdgas-Gemischen durchgeführt. Für den Versuchsbetrieb mit diesen verschiedenen Brenngasen ist es obligatorisch, die jeweiligen spezifischen physikalischen, chemischen und

verbrennungstechnischen Eigenschaften des zu verwendenden Brenngases vor dem Versuchsbetrieb zu analysieren und zu bewerten. Die **Abbildung 5.3** stellt relevante Größen, wie z. B. den Heizwert eines Erdgas-H₂-Gemisches in Abhängigkeit des volumetrischen Wasserstoffanteils graphisch dar. Zu berücksichtigen ist entsprechend der dargestellten Graphen bei zunehmendem H₂-Anteil im Gemisch u. a.:

1. Abnehmender Heizwert -> Erhöhung des Brenngasvolumenstroms (für $P_{th} = \text{konst.}$)
2. Abnehmender Luftbedarf -> Reduzierung des Luftvolumenstroms (für $\lambda = \text{konst.}$)

Ferner zeigt das Diagramm in **Abbildung 5.3** den jeweiligen prozentualen Energieeintrag von Wasserstoff im Brenngasgemisch (orangener Graph). In diesem Zusammenhang ist beispielsweise zu erkennen, dass erst bei einer H₂-Zumischung von ca. 77 Vol.-% die Hälfte des Energiegehalts des Gemisches durch Wasserstoff bereitgestellt wird.

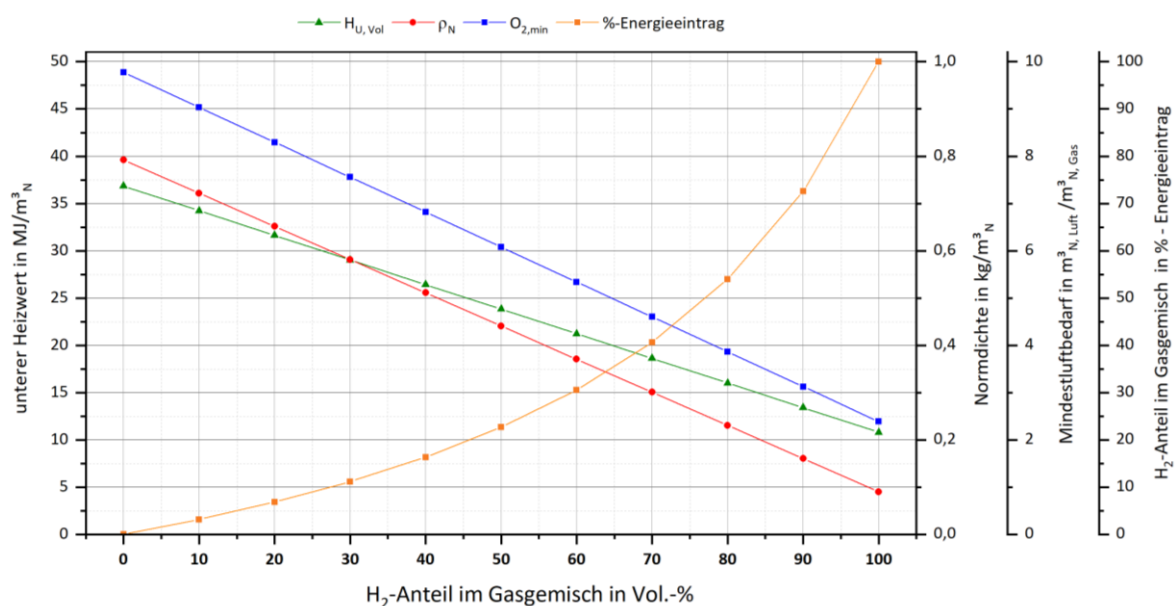


Abbildung 5.3: Brenngascharakterisierung bei steigendem H₂-Anteil (Quelle: GWI)

Wie bereits erwähnt, wurden die Versuche mit einer sogenannten Gasregellanze durchgeführt. Eine Gasregellanze verfügt über insgesamt zwei Gasaustrittsflächen und bietet somit den Vorteil einer zusätzlichen Regelbarkeit hinsichtlich der Gasmengenverteilung. Die **Abbildung 5.4** zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Brennerlanze. Durch zwei unterschiedliche Anschlüsse können jeweils die Kerngasdüse und die Mantelgasdüse mit einem Brenngas versorgt werden. In der Regel erfolgt die interne Gasverteilung (Kerngas / Mantelgas) durch die axiale Positionierung der Kerngaslanze und damit durch die resultierende Druckverteilung. Im Versuchsbetrieb wurde dies bewusst entkoppelt. Über die Gasmischanlage wurde der Gesamtvolumenstrom des Brenngasgemisches eingestellt. Ein nachgeschalteter Verteiler mit zwei Regelventilen ließ eine definierte Aufteilung der Gesamtmenge auf den jeweiligen Kern- und Mantelgasstrang zu. Zur Mengenmessung wurde zusätzlich im Kerngasstrang ein Durchflussmessgerät (Coriolis-Messprinzip) integriert.

An Bedeutung gewinnt die einstellbare Gasverteilung vor Allem, wenn sich die Brenngaszusammensetzung ändert. In dem Kontext der Substitution von Wasserstoff ist mit zunehmenden Wasserstoffanteil sowohl mit einer massiven Abnahme der Brenngasdichte (siehe **Abbildung 5.3**) als auch mit einer deutlichen Erhöhung des Brenngasvolumenstroms zu rechnen. Dies führt insbesondere bei Nichtanpassung der Gasverteilung zu einer undefinierten Druckverteilung an den Gasdüsen und damit zu einem, vom Referenzfall abweichenden Strömungszustand. Hinsichtlich des Verbrennungsprozesses und der daraus resultierenden Schadstoffbildung nimmt die Strömungsführung eine entscheidende Rolle ein.

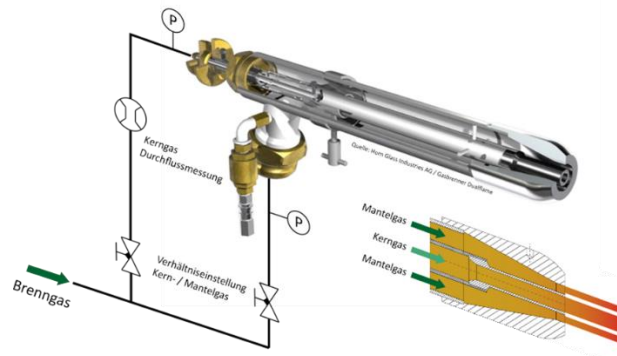


Abbildung 5.4: Aufbau und Anschluss der Gasregellanze im Rahmen der Versuche (Quelle: Horn)

Für die nachfolgende Beschreibung der Versuchsdurchführung sei an dieser Stelle erwähnt, dass laut Herstellerangabe bei der eingesetzten Gasregellanze im Betrieb mit Erdgas H eine Gasaufteilung mit einem Kerngasanteil von 40 % der Gesamtgasmenge vorzusehen ist. Diese Einstellung wurde für die Referenzmessung mit Erdgas H übernommen.

Die **Abbildung 5.5** veranschaulicht die Vorgehensweise der Versuchsdurchführung und kategorisiert die einzelnen Messreihen. Grundsätzlich unterscheidet sich die Messreihe 1 von den Messreihen 2 und 3 in der Form, dass während der Wasserstoffsubstitution keine Anpassungen des Brenngasvolumenstroms erfolgte. Wie oben bereits erwähnt, resultiert daraus zwangsläufig mit zunehmenden Substitutionsgrad eine geringere Leistung. Die Messreihen 2 und 3 sind bis auf die Einstellung der Kern-/ und Mantelgasverteilung identisch. Untersucht wurden im Rahmen der Messreihen 2 und 3 eine ganze Bandbreite an Wasserstoffsubstitutionsgraden (siehe **Abbildung 5.5**). In der zweiten Messreihe wurde zu Beginn der Referenzfall Erdgas mit dem oben beschriebenen Kerngasanteil von 40 % über die Regelventile eingestellt. Die Ventilstellung wurde im weiteren Verlauf der Messreihe 2 nicht geändert. Hingegen wurde in der dritten Messreihe bewusst bei jeder Änderung der Brenngaszusammensetzung das Kern-/ und Mantelgasverhältnis gemäß Herstellerangabe für Erdgas H angepasst. Die Luftzahl wurde in allen Messreihen konstant gehalten.

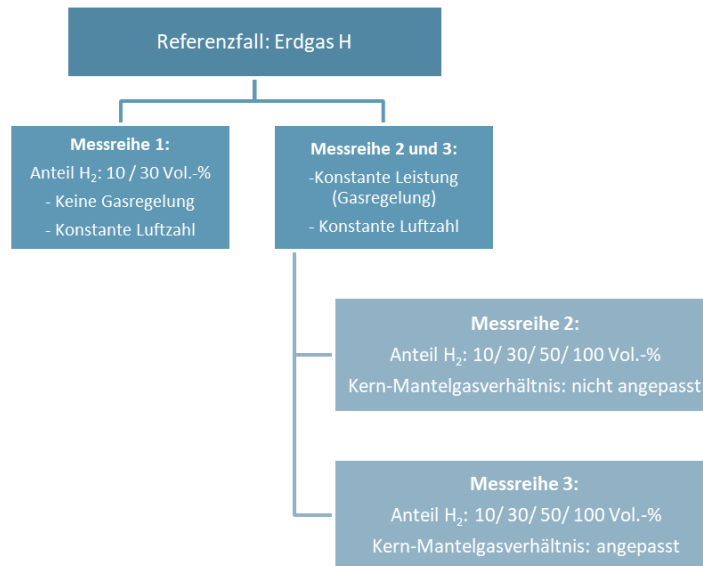


Abbildung 5.5: Versuchsdurchführung am Hochtemperaturversuchsstand (Quelle: GWI)

5.2 Ergebnisse der Abgasmessungen

Die **Abbildung 5.6** zeigt einen Blick durch den Brennerprüfstand für Erdgas, verschiedene Erdgas-H₂-Gemische und reinen Wasserstoff. Die Bilder zeigen die Flammen der Messreihen 2 und 3 in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils im Brenngasgemisch. Grundsätzlich ist zu erwähnen, dass es sich bei den Abbildungen um Momentaufnahmen von sehr turbulenten und diffusen Flammen handelt und dementsprechend ein aussagekräftiger Vergleich zwischen zweiter und dritter Messreihe rein visuell nicht zielführend ist.

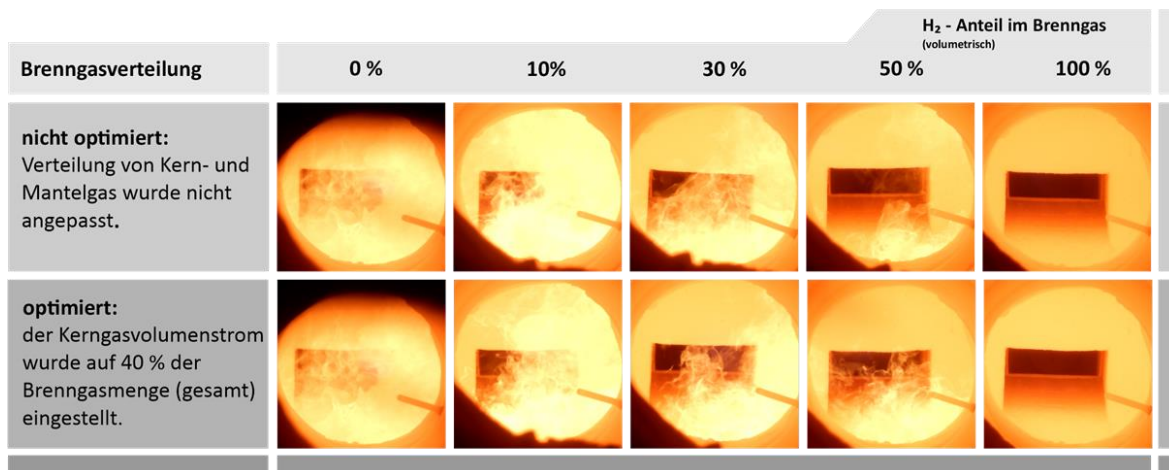


Abbildung 5.6: Flammenaufnahmen der Messreihen 2 und 3 (Quelle: GWI)

Es zeigt sich aber, dass sich mit steigenden Wasserstoffgehalt das Flammenbild zunehmend verändert und sich die Flamme von einem diffusen, gelb leuchtenden, wabernden Volumen hin zu einer kompakteren und kürzeren Flamme, die näher an der Underport-Stirnwand positioniert zu sein scheint, ändert. Bei der Nutzung vom reinen Wasserstoff verschwindet die Flamme gänzlich aus dem für das menschliche Auge sichtbaren Wellenlängenbereich.

Neben der Änderung der Flamme zeigt sich der Einfluss der Wasserstoffsubstitution zudem in den resultierenden NO_x-Emissionen im Abgas. Das Diagramm der **Abbildung 5.7** stellt die NO_x-Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils im Erdgas-H₂-Gemisch für die Messreihen 2 und 3 dar. Wie bereits erwähnt, wurde die Gasmengenverteilung in der Brenngaslanze ausschließlich in der dritten Messreihe angepasst. Bei genauer Betrachtung beider NO_x-Verläufe ist zu beobachten, dass die NO_x-Konzentration bis zu einem Wasserstoffanteil von 30 Vol.-% im Brenngas stark ansteigt. Die Absolutwerte erreichen hierbei die höchsten Werte beider Messreihen und liegen ca. 70 % über den Messwerten des Referenzfalls, aber auch über denen der reinen Wasserstoffanwendung. Ferner ist zu beobachten, dass die Anpassung der Gasverteilung (Kerngas optimiert, Messreihe 3) mit zunehmendem H₂-Anteil im Brenngas zu höheren NO_x-Konzentrationen führt als bei Nichtanpassung (Kerngas nicht optimiert, Messreihe 2).

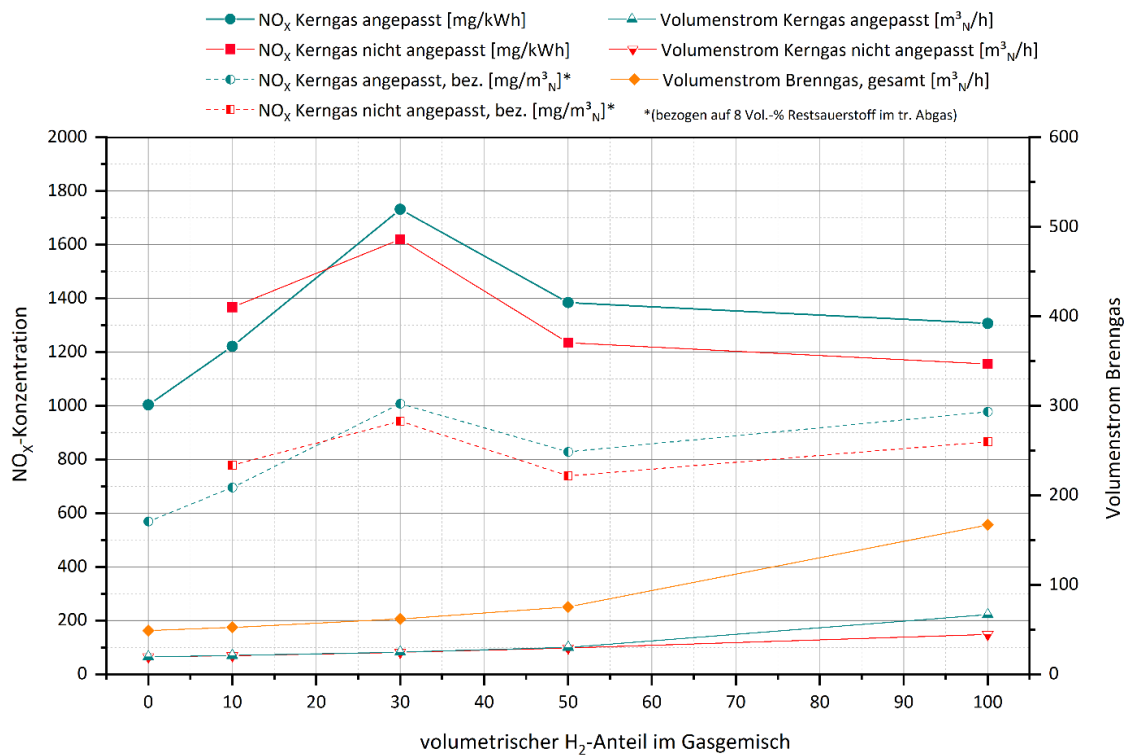


Abbildung 5.7: NO_x-Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit des H₂-Anteils im Brenngasgemisch (Quelle: GWI)

Im weiteren Verlauf wird auf diese Auffälligkeit weiter eingegangen. Des Weiteren sind in der **Abbildung 5.7** die Volumenströme von Kern-, Mantel- und Gesamtgas in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils im Gasgemisch zu erkennen. Bedingt durch das Konstanthalten der Brennerleistung wurde der Brenngasvolumenstrom mit steigendem H₂-Anteil sukzessive angehoben. Die Anpassung der Gasverteilung zeigt in den durchgeführten Messreihen erst bei der Nutzung vom reinen Wasserstoff eine deutliche Abweichung des Kerngasvolumenstroms beider Messreihen. Bei Nichtanpassung der Gasverteilung ist der Kerngasvolumenstrom ungefähr ein Drittel geringer als bei der optimierten bzw. angepassten Variante. Zur hinreichenden Erörterung der Ursachen der, im Vergleich zur zweiten Messreihe

leicht höheren, NO_x-Konzentrationen in der Messreihe 3 ist zudem die **Abbildung 5.8** näher zu betrachten.

Die **Abbildung 5.8** zeigt analog zum vorherigen Diagramm auf der horizontalen Achse den volumetrischen Wasserstoffanteil im Erdgas-H₂-Gemisch. Dargestellt werden zudem die statischen Drücke, die, wie in der **Abbildung 5.4** bereits gezeigten Position, messtechnisch ermittelt wurden. Hierbei wurden beide Gaszuleitungen (Kern- und Mantelgas) mit jeweils einem Druckmessumformer instrumentiert. Bei einem direkten Vergleich der Druckverläufe beider Messreihen hinsichtlich Kerngaszuführung ist zu erkennen, dass diese selbst in dem Bereich von 10 - 50 Vol.-% H₂ mit einem vermeintlich gleichem Kerngasvolumenstrom leicht voneinander abweichen. Der Druckverlauf der zweiten Messreihe zeigt bei einem H₂-Anteil von 30 Vol.-% seinen Maximalwert und sinkt bei zunehmenden Wasserstoffanteil weiter ab. Hingegen ist bei der dritten Messreihe durch die Anpassung der Gasverteilung ein linear steigender Verlauf zu beobachten.

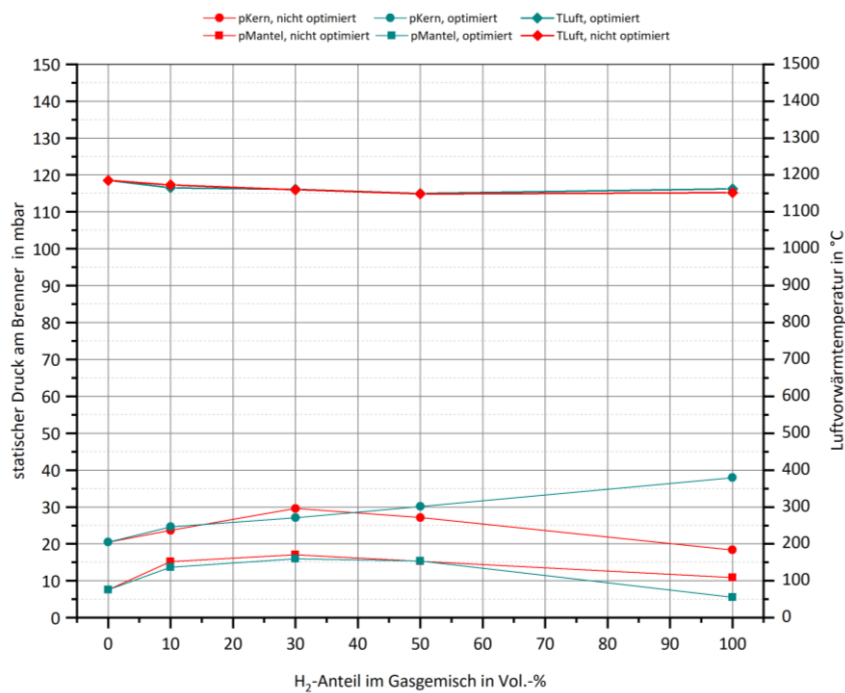


Abbildung 5.8: Druckverlauf in Abhängigkeit des H₂-Anteils im Brenngasgemisch und der Gasverteilung (Quelle: GWI)

Die Abweichung beider Druckverläufe sowohl beim Kern- als auch beim Mantelgas lassen auf unterschiedliche Strömungsbedingungen in und außerhalb der Düsen schließen und sind vermutlich ein Einflussfaktor für die leicht unterschiedlichen NO_x-Konzentrationen beider Messreihen. Für einen direkten Vergleich weiterer Einflussfaktoren ist in der **Abbildung 5.8** zusätzlich die Eintrittstemperatur der Verbrennungsluft für beide Messreihen aufgetragen. Wie zu erkennen ist, ist die Eintrittstemperatur in jedem Messpunkt uneingeschränkt vergleichbar. Neben den Strömungsbedingungen am Düsenaustritt und der Verbrennungslufteintrittstemperatur sind als weitere mögliche Einflussfaktoren hinsichtlich der Bildung von thermischen NO beispielsweise die Restsauerstoffkonzentration, Ofenraum- sowie die Abgastemperatur zu nennen.

Bei den Versuchen wurde grundsätzlich festgestellt, dass sowohl die Substitution mit Wasserstoff im Erdgas sowie die ausschließliche Verwendung von Wasserstoff bei einer Underport-Feuerung unter den oben genannten Randbedingungen technisch umsetzbar ist. Im Allgemeinen wurden bei der Nutzung von Wasserstoff höhere NO_x -Emissionen gemessen als bei der ausschließlichen Nutzung des Referenzgases (Erdgas H). Es konnte im Rahmen der Versuche beobachtet werden, dass der Verlauf der NO_x -Konzentration bei einem H_2 -Anteil von 30 Vol.-% beim untersuchten Brennerkonzept sein Maximum erreicht und bei steigendem Anteil an Wasserstoff geringere Absolutwerte lieferte. Ferner konnte festgestellt werden, dass neben dem Wasserstoffanteil im Brenngas auch das Verhältnis von Kern- und Mantelgas einen direkten Einfluss auf die resultierenden NO_x -Emissionen ausübt.

5.3 2D-Feldmessungen

Während der jeweiligen Messreihen wurde der Ofenraum messtechnisch im Rahmen einer sogenannten 2D-Feldmessung untersucht. Das Ziel der genannten Messung stellte die messtechnische Erfassung der Temperatur- sowie der Spezieskonzentrationsverteilung im Ofenraum dar. Die **Abbildung 5.9** zeigt das Messraster der 2D-Feldmessung an dem Versuchsofen.

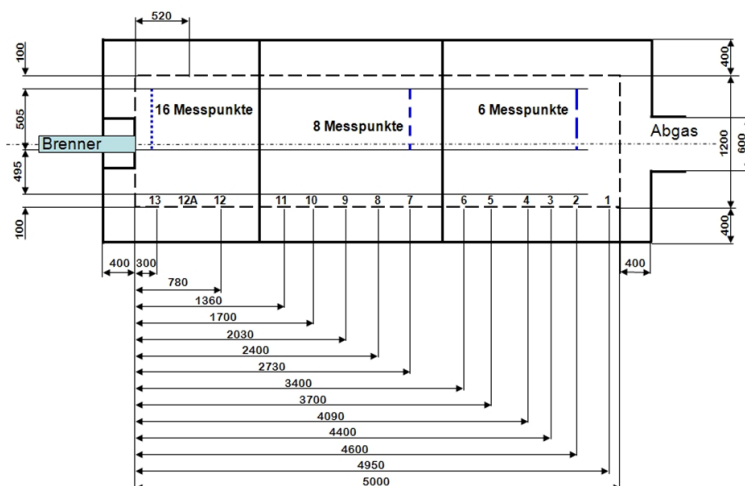


Abbildung 5.9: Darstellung des Messrasters für die 2D-Feldmessung mit dem Absaugpyrometer (Quelle: GWI)

Die Entnahme der Rauchgasprobe sowie der lokalen Temperaturmessung über die Messstutzen erfolgte mit einem Absaugpyrometer, siehe **Abbildung 5.10**. Die Absaugpyrometersonde verfügt zusätzlich über ein Thermoelement, bestehend aus der Materialpaarung Pt 30 % Rh-Pt 6 % Rh. Zur Minderung der Strahlungseinflüsse der Umgebung (z. B. Wandstrahlung, Flamme, etc.) auf die Messstelle des Thermoelements ist dieses mit einem keramischen Schutzrohr ummantelt. Dieses Keramikrohr verfügt an der Spitze über eine Probenöffnung, über die, mit Hilfe einer nachgeschalteten Messgaspumpe, das Rauchgas in die Keramikspitze gesaugt und die Messstelle des Thermoelements umströmt wird. Die Rauchgasprobe wird nach Austritt aus der Sonde in die Gasaufbereitung, bestehend aus einem Gaskühler und einem Filter, geleitet. Eine nachgeschaltete Messgaspumpe sorgt für einen definierten Volumenstrom für die anschließende Gasanalyse.

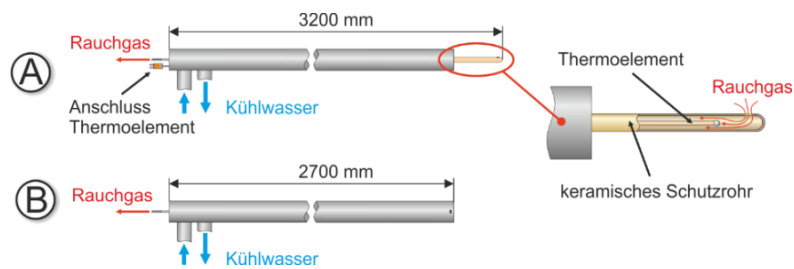


Abbildung 5.10: Schema der Absaugpyrometersonde (Quelle: GWI)

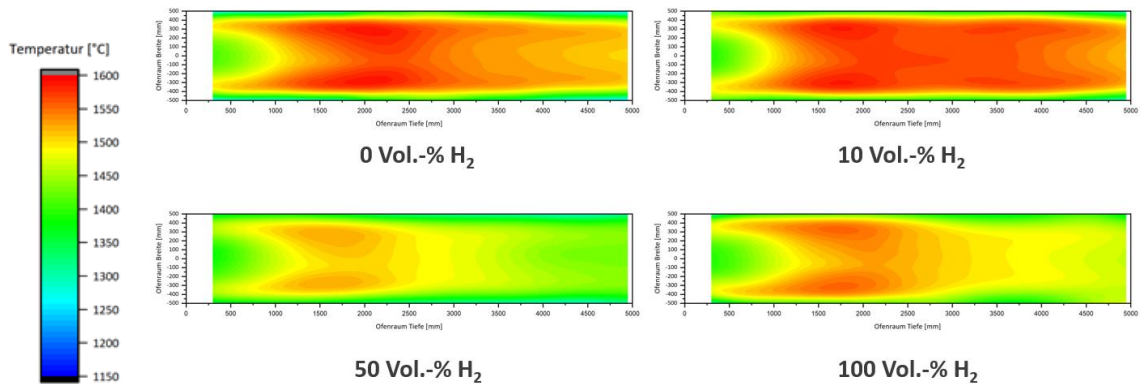
Zur Analyse der Rauchgaskomponenten wurde ein Gasanalysator der Firma Emerson (NGA 2000) verwendet. Der Gasanalysator verfügt über insgesamt drei Messzellen. Die Konzentrationen von O_2 , CO_2 , CO im Rauchgas wurden mit Hilfe des Gasanalysators erfasst und mittels kontinuierlicher Messdatenerfassung gespeichert. Für die Erfassung der NO und NO_x -Konzentrationen diente ein Gasanalysator der Firma Ecophysics. Nachfolgend werden die, den Geräten zugrundeliegenden Messprinzipien kurz erläutert.

Die Komponenten CO_2 und CO 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. Zur Detektion von NO/NO_x wird das Chemilumineszenzverfahren angewendet. Die Konzentrationsmessung von O_2 folgt dem Prinzip des Paramagnetismus.

Die Ergebnisse der 2D-Feldmessung sind in **Abbildung 5.11** dargestellt. Auffällig ist, dass entgegen den Erwartungen, die Temperatur nicht mit zunehmendem H_2 -Anteil anzusteigen scheint. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Feldmessung ausschließlich in einer horizontalen mittleren Ebene stattfand und somit eine vertikale Verlagerung der Reaktionszone nicht erfassbar ist. Die **Abbildung 5.12** veranschaulicht den Sachverhalt.

Die Interpretation bezüglich der Ofentemperatur anhand der Auswertung ist an dieser Stelle etwas irreführend, da die Flamme sich vermutlich außerhalb der horizontalen Messebene ausbildet und daher die Spitzentemperaturen nicht erfasst wurden. Ein Blick auf die Stickstoffoxide (NO_x) bestätigt dies. Die thermische NO_x -Bildung, die exponentiell temperaturabhängig ist, spielt bei der Verbrennung gasförmiger Brennstoffe eine wichtige Rolle. Es ist offensichtlich, dass die NO_x -Emissionen mit höherem H_2 -Anteil bei konstantem Brenngas-Luft-Verhältnis ansteigen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass auch die Temperaturen im Ofen mit höherem H_2 -Anteil ansteigen, jedoch wie oben beschreiben nicht erfasst werden konnten. Dies ist insbesondere bei der Bewertung des Einflusses der H_2 -Zusmischung auf das Verbrennungs- und Schadstoffverhalten zu berücksichtigen. Bei der messtechnischen Erfassung der Restsauerstoffkonzentration im Abgas und einer entsprechenden Regelung der Luftmenge war ein sicherer Betrieb bei H_2 -Zusmischraten von 0 - 100 Vol.-% ohne Einschränkungen möglich. Hinsichtlich der NO_x -Bildung besteht weiterhin Forschungsbedarf. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde das Verhältnis des Kern- und Mantelgasvolumenstrom variiert.

Temperatur in der Messebene



NO_x in der Messebene

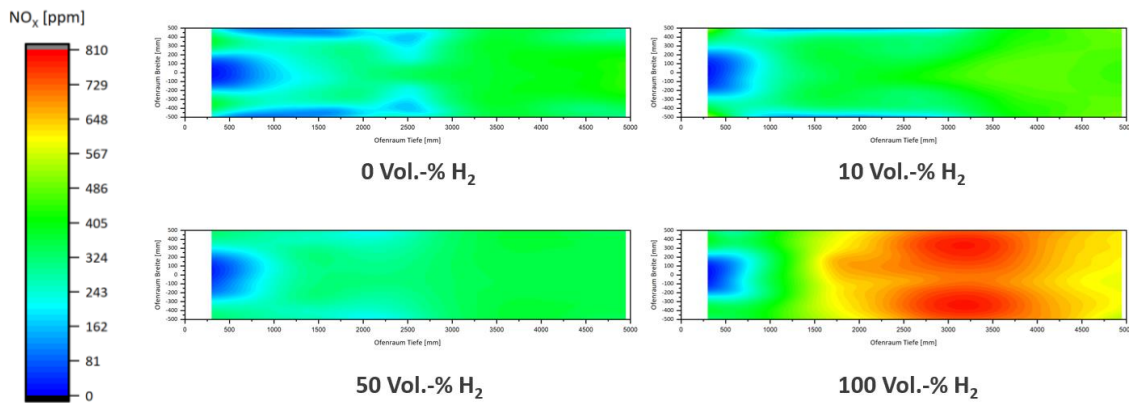


Abbildung 5.11: Auswertung der 2D-Feldmessung hinsichtlich Temperatur- und NO_x-Verteilung (Quelle: GWI)

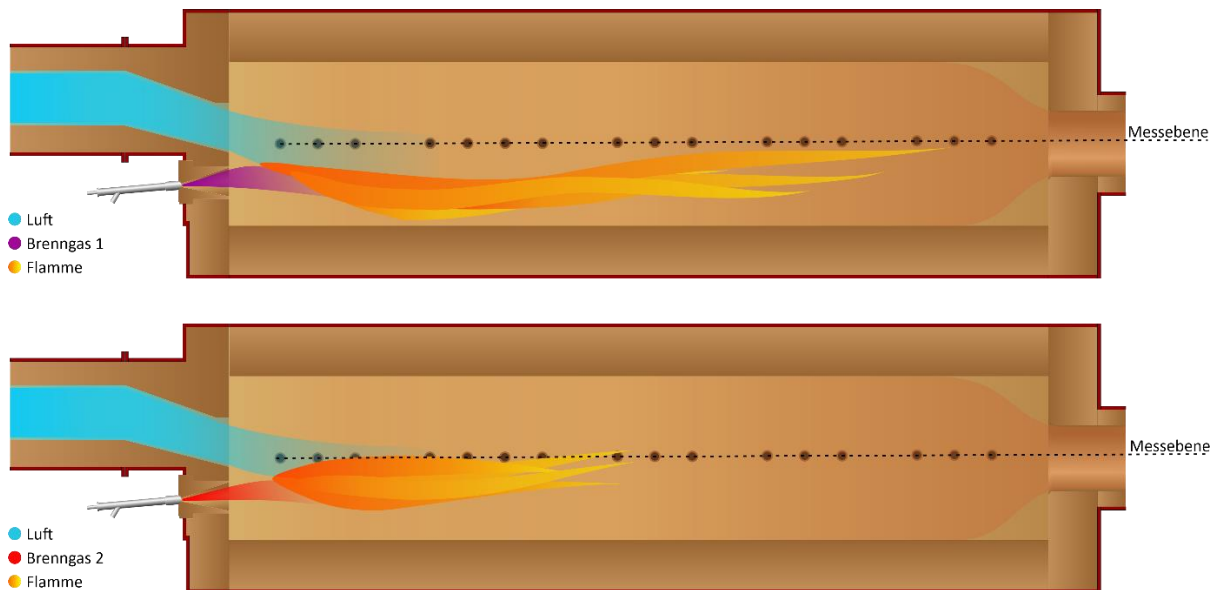


Abbildung 5.12 Brennstoffabhängige Verlagerung der Flammenposition aus horizontaler Messebene (Quelle: GWI)

6 Untersuchung der Auswirkungen der Wasserstoffnutzung auf die Glasqualität

Im Rahmen von Untersuchungen zur Einsatzfähigkeit von Wasserstoff zur Verbrennung bei der Schmelze von Glas wurden von der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG) e.V. Schmelzversuche durchgeführt, um den Einfluss der Verbrennungsbedingungen auf die Glasqualität zu analysieren. Die Versuche fanden im Zeitraum vom 07. bis 17. Juni 2021 statt. Die Präparation der Proben, die Messung und Auswertung erfolgte im Herbst 2021.

6.1 Versuchsofen und Versuchsdurchführung

Im Versuchsofen (**Abbildung 6.1**), der mit einer Leistung von 50 bis 100 kW betrieben wurde, wurden unterschiedliche Mischungen von Erdgas H (mittlere Zusammensetzung im Versuchszeitraum in mol-%: 91,697 Methan; 5,054 Ethan; 0,531 Propan; 0,1 iso-Butan; 0,066 n-Butan; 0,029 Pentan; 0,024 C6+; 1,377 CO₂; 1,121 N₂) und Wasserstoff (99,9995 Vol.-% H₂) unter Zugabe von Luft bei Raumtemperatur als Oxidator verbrannt. Dabei wurden die Volumenströme der Gase so eingestellt, dass sich bei der Verbrennungsrechnung in der Summe eine überstöchiometrische ($\lambda = 1,05$) oder unterstöchiometrische ($\lambda = 0,97$) Fahrweise ergab. Der Restsauerstoff- bzw. der CO-Gehalt im Abgas wurde zur Kontrolle gemessen.

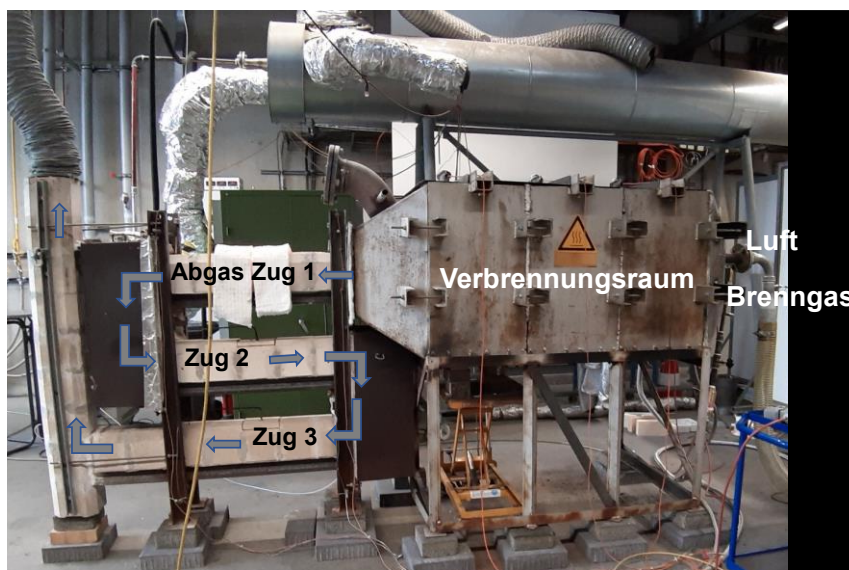


Abbildung 6.1: Ofen zur Durchführung der Versuche bezüglich Glasqualität (Quelle: GWI)

Typische industrielle Gemenge mit Eigen- und Fremdscherben wurden verwendet, um in Al₂O₃-Tiegeln 80 - 100 g Glas zu erschmelzen. Um den Einfluss des Wasserstoffs im Brenngas auf die Glasschmelze zu untersuchen, wurden schwerpunktmäßig vier industrielle Glasgemenge ausgewählt, welche von den in NRW ansässigen Glaswannenbetreibern zur Verfügung gestellt wurden. Dies waren ein gängiges Floatglasgemenge sowie ein weißes, ein grünes und ein braunes Behälterglasgemenge. Zusätzlich wurden zum Vergleich Proben aus Gemengen

für weißes und braunes Pharmaverpackungsglas sowie Gemenge für Wirtschaftsglas erschmolzen. Die Gemenge wurden außerdem in einem elektrisch beheizten Ofen bei der HVG zum Abgleich des Einschmelzverhaltens erschmolzen.



Abbildung 6.2: Tiegel mit Gemenge im untersten Zug 3 des Abgaskanal zum Vorwärmen der Tiegel mit dem Gemenge (Quelle: HVG)

Die Tiegel wurden in den Zügen der Abgasführung vorgewärmt (**Abbildung 6.2**) und anschließend auf die (Boden-)Elemente des absenkbaren Ofenbodens gesetzt und in den Ofenraum eingefahren (**Abbildung 6.3**). Dort wurde in zwei bis vier Stunden die Schmelze vorgenommen und die Proben anschließend im Abgaskanal so gut wie möglich abgetempert, um ein Zerspringen der Proben bei der Probenpräparation durch mechanische Restspannungen möglichst zu vermeiden.



Abbildung 6.3: Absenkbares Bodenelement (Quelle: HVG)

6.2 Ofenführung – Verbrennungseinstellungen

Die Steuerung der Stöchiometrie erfolgte über Kontrolle der Abgaswerte: Überstöchiometrische Verbrennung erfolgte bei einem Restsauerstoffgehalt von ca. 3 Vol.-% im feuchten Abgas ($\lambda = 1,05$), während die unterstöchiometrische Verbrennung über den Anteil an CO im Abgas (ca. 0,8 Vol.-% CO im feuchten Abgas, $\lambda = 0,97$) geregelt wurde. Bei reinem Wasserstoff als Brenngas diente der Restanteil an Wasserstoff, gemessen mit einer externen Sonde, an Stelle des CO-Gehalts als Referenzgröße bei der unterstöchiometrischen Fahrweise.

Zur Einstellung der benötigten Temperaturverteilung im Ofen wurde der Brennstoff-Volumenstrom dem jeweiligen Gasgemisch und der sich einstellenden Flammenlänge angepasst. Die Brennerleistung wurde für die jeweiligen Gemische so angepasst, dass die Temperaturen in den einzelnen Positionen der Tiegel vergleichbar waren. Die mittlere Kammer des Ofens (Kammer 2) diente hierbei als Referenzstelle. Weitere Temperaturen wurden in der vorderen und hinteren Kammer des Ofens und in jeweils drei Abschnitten des Abzugskanals erfasst.

Die **Abbildung 6.4** und **Abbildung 6.5** zeigen exemplarisch die Konzentrations- und Temperaturverläufe für den Versuchsbetrieb mit einem Wasserstoffanteil von 50 Vol.-% im Brenngas und einer überstöchiometrischen Fahrweise. Die Verläufe der jeweiligen Brennkammertemperaturen sind der **Abbildung 6.4** zu entnehmen. Wie bereits erwähnt, bildete die zweite Brennkammertemperatur die Referenz und lag im Mittel bei ca. 1450 °C. Zudem ist anhand der Temperaturverläufe die Beprobung und Probenentnahme zu erkennen: Während eines jeden Schmelzversuchs wurden die Proben über einen von drei Probenträgern über den Brennkammerboden entnommen. Dies ist sowohl an den rapiden Temperaturabsenkungen in der **Abbildung 6.4** als auch an dem Anstieg der Restsauerstoffkonzentration in der **Abbildung 6.5** deutlich zu erkennen. Dies ist direkt auf den Eintritt von Umgebungsluft durch die Brennkammeröffnung zurückzuführen. Wie oben bereits beschrieben, wurden im Rahmen des vorliegenden Vorhabens eine Vielzahl an Schmelzversuchen durchgeführt. Grundsätzlich sind die jeweiligen Schmelzversuche hinsichtlich der verwendeten Brenngaszusammensetzung bzw. dem Wasserstoffanteil im Erdgas zu unterscheiden. Für die Schmelzversuche wurde Erdgas H mit einer Beimischung von 0 Vol.-%, 10 Vol.-%, 30 Vol.-% und 50 Vol.-% und 100 Vol.-% H₂ zur Verbrennung eingesetzt. Die Brennerleistung lag zu den Versuchszeiten zwischen 60 und 90 kW. In Ruhezeiten wurde die Leistung des Ofens bis auf 50 kW abgesenkt. Neben der Brenngasvarianz wurden zudem zwei unterschiedliche Betriebsarten untersucht. Die **Abbildung 6.6** zeigt die Temperatur- und Spezieskonzentrationsverläufe der *überstöchiometrisch* durchgeführten Schmelzversuche. Ferner gibt die **Abbildung 6.7** diese Informationen für die Schmelzversuche in *unterstöchiometrischer* Fahrweise wieder.

Ziel der Untersuchungen war es hinreichende Betriebsbedingungen für die wärmetechnische Behandlung von Glasproben herzustellen. Hierbei lag der Fokus auf einer Ofenraumtemperatur von > 1.400 °C. Wie in der **Abbildung 6.6** dem Verlauf der mittleren Ofenraumtemperatur (gestrichelte Linie) zu entnehmen ist, konnte dies über die gesamte Brenngasvarianz sichergestellt werden. Hinsichtlich der allgemeinen Temperaturverteilung sind jedoch deutliche Änderungen mit zunehmenden Wasserstoffanteil im Erdgas zu erkennen. Das hohe Temperaturniveau im hintern Brennkammerbereich (T3) verlagert sich bei dem Brennerbetrieb mit reinem Wasserstoff erwartungsgemäß deutlich ins vordere Brennerkammerdrittel. Die gleiche Tendenz zeigt sich auch bei den Temperaturverläufen des unterstöchiometrischen Betriebs (siehe **Abbildung 6.7**). Auffällig ist hierbei, dass dies bereits ab einer Wasserstoffkonzentration von 30 Vol.-% im Erdgas beginnt.

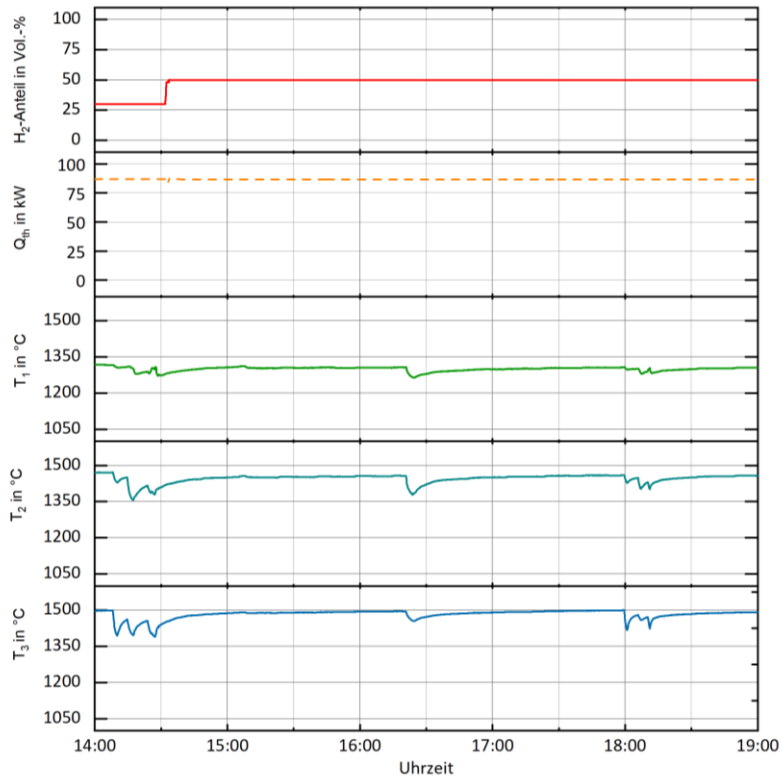


Abbildung 6.4: Exemplarischer Verlauf eines Schmelzversuchs mit Beprobung (50 Vol.-% H₂- und $\lambda > 1$) (Quelle: GWI)

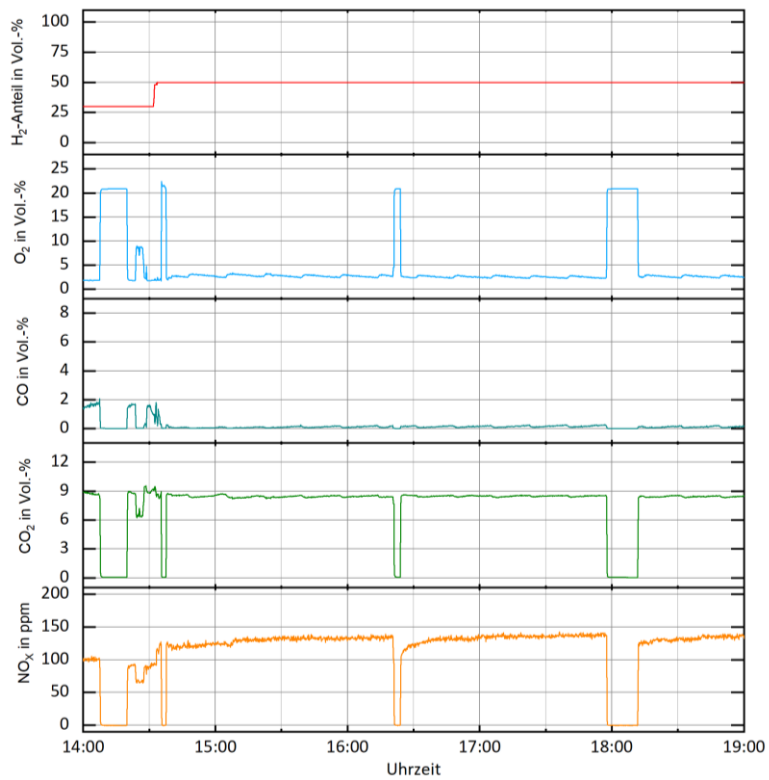


Abbildung 6.5: Exemplarischer Verlauf eines Schmelzversuchs mit Beprobung (50 Vol.-% H₂- und $\lambda > 1$) (Quelle: GWI)

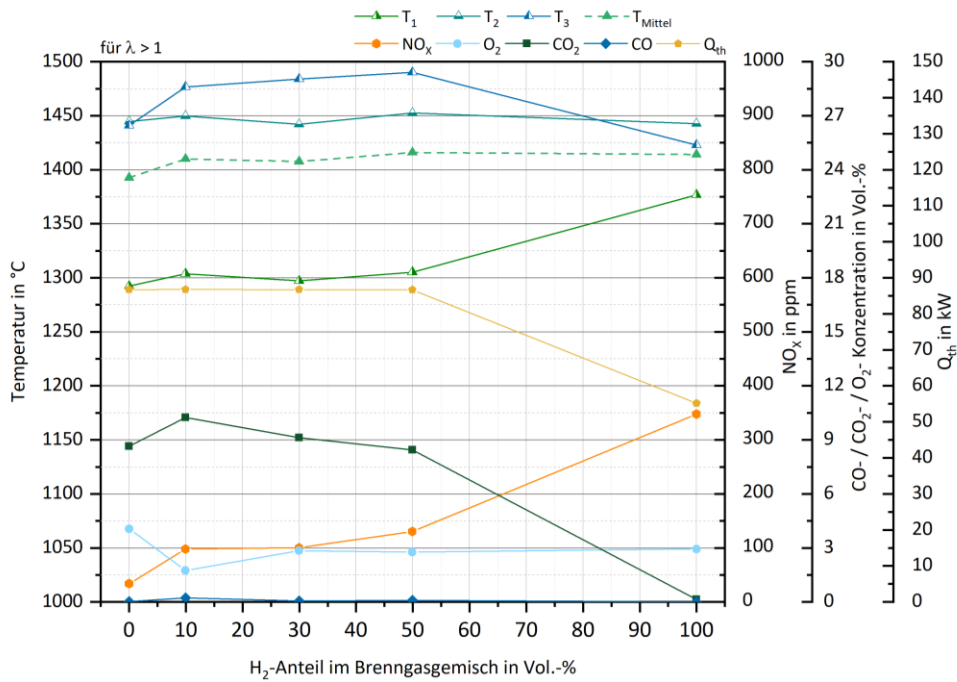


Abbildung 6.6: Überstöchiometrische Schmelzversuche mit H₂-Anteil im Brenngas von 0 – 100 Vol.-% (Quelle: GWI)

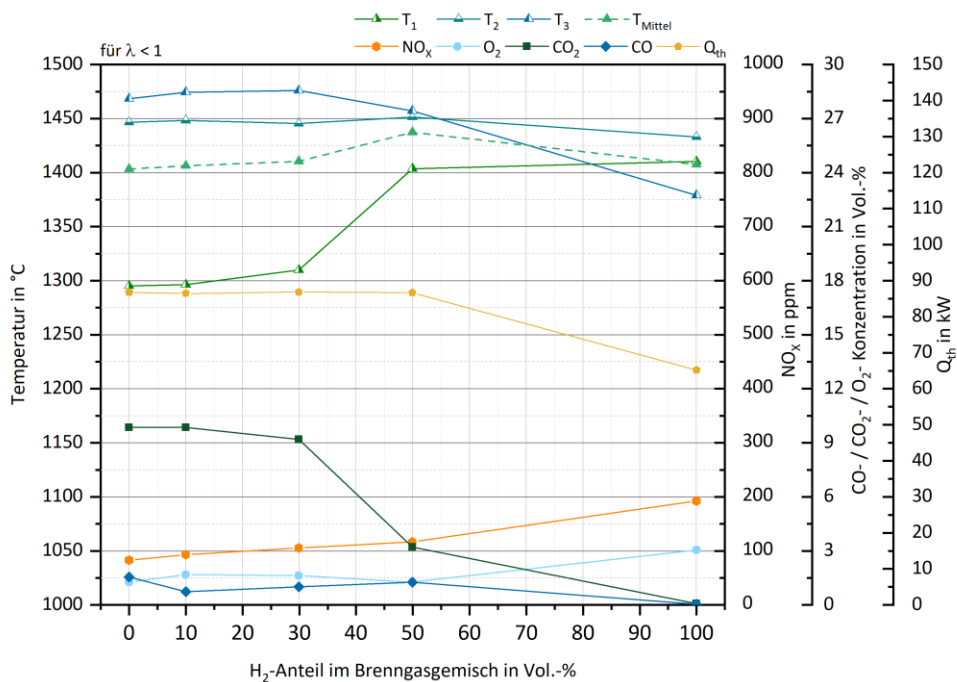


Abbildung 6.7: Unterstöchiometrische Schmelzversuche mit H₂-Anteil im Brenngas von 0 – 100 Vol.-% (Quelle: GWI)

Ferner zeigte sich im Rahmen der Untersuchungen, dass bei reinem Wasserstoffbetrieb sowohl bei über- als auch bei unterstöchiometrischer Betriebsweise die thermische Leistung reduziert werden konnte, ohne dabei die mittlere Ofenraumtemperatur zu senken. Als mögliche Erklärung hierfür ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass die sichtbare Flamme und dementsprechend die Reaktionszone im Referenzfall auch noch nach dem Brennkammerende im Abgaskanal zu sehen war. Hierdurch wurde ein gewisser Anteil der hergestellten Wärmemenge abseits der Brennkammer übertragen. Mit zunehmenden Wasserstoffanteil verlagert sich die

Reaktionszone sukzessive in Richtung des Brenners. Bei der reinen Wasserstoffverbrennung erfolgte der Großteil der Reaktion in der Brennkammer. Der oben beschriebene Verlauf der Brennkammertemperaturen bestätigt diese Vermutung.

6.3 Glasprobenherstellung - Schmelze

Die Herstellung der Glasproben folgte jeweils dem gleichen Schema: Es wurden 80 – 100 g Gemenge in einen zylindrischen, 91 ml fassenden Al_2O_3 -Tiegel gegeben und dieser schrittweise im unteren (Zug 3) und mittleren Abzugskanal (Zug 2) für ca. eine Stunde vorgeheizt. Es wurden 4 verschiedene Vorgehensweisen für die Glasherstellung verwendet:

1. Probenet 1 wurde für 2 Stunden in Kammer 3 des Ofens erschmolzen. Dies wurde zusätzlich mit den Vergleichsgemengen durchgeführt. Die Temperaturen im Ofen betrugen 1.400 bis 1.450 °C.
2. Probenet 2 wurde für 4 Stunden in Kammer 2 erschmolzen, ebenfalls bei ca. 1.400 bis 1.450 °C.
3. Probenet 3 wurde erst 2 Stunden in Kammer 3 erschmolzen (um die 1.350 bis 1.400 °C), dann für 2 Stunden im Zug 1 direkt hinter dem Ofen (um 1.250 °C) erhitzt.
4. Probenet 4 (nur braunes Behälterglas) wurde in Kammer 1 in der Nähe des Brennerkopfes erschmolzen (1.350 bis 1.450 °C).

Abschließend kühlten alle Glasproben für ca. je eine Stunde im Zug 2 und 3 (**Abbildung 6.1**) stufenweise ab.



Abbildung 6.8: Tiegel nach Beendigung der Schmelzen, angeordnet anhand der Versuchsbedingungen (Quelle: HVG)

6.4 Probenpräparation

6.4.1 Schmelzprobe

Die erschmolzenen Proben wurden zunächst mittels einer Bürste unter fließendem Wasser von anhaftendem Ruß befreit und dann im Rohzustand fotografiert. Anschließend wurde der Tiegelboden mittels einer wassergekühlten Diamantsäge entfernt, um die Glasprobe durchleuchten zu können (**Abbildung 6.9**)

Die Tiegel wurden fotografiert und optisch begutachtet. Diese qualitative optische Begutachtung beinhaltete:

- Glasfarbe,
- Rissigkeit der Probe,
- Menge an Blasen und deren subjektive Größe,
- Schlieren
- Verfärbungen und Einschlüsse

Nach der Präparation wurde das Glas einer ersten chemischen Untersuchung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) unterzogen, um die Zuordnung der Proben zu Glasfarbe und Glasart zu verifizieren.

Die Glasstücke, die für die Präparation der Spektrometer-Proben vorgesehen waren, wurden radial zur Tiegellängsachse herausgeschnitten. Dadurch ist es möglich, Unterschiede in den optischen Eigenschaften zwischen dem Tiegelboden und der Glasbadoberfläche zu erkennen.



Abbildung 6.9: Fotografie der Glasprobe im Tiegel nach Entfernen des Tiegelbodens im Durchlicht (Quelle: HVG)

6.4.2 Vorbereitung der Proben für die Spektroskopie

Aus den gesägten Schmelzproben wurden Glasstücke herausgesucht, die sich für eine Präparation zu mindestens 1 cm² großen Durchstrahlungsproben eigneten. Diese wurden anschließend mit einem 2-Komponenteneinbettmittel (ClaroCit) zu Proben mit einem Durchmesser von 40 mm eingebettet.

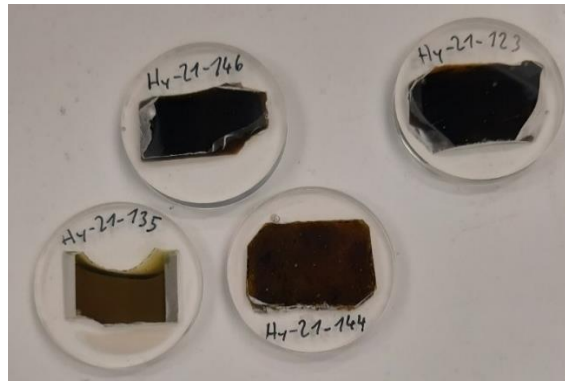


Abbildung 6.10: Planparallele Glasproben für die spätere spektrale Untersuchung und Durchlichtmikroskopie (Quelle: HVG)

Diese Rohlinge wurden dann mit der Proben-Schleif- und Poliermaschine Tegramin-20 von Struers in 3 Stufen (Körnung 150/500/1200) mit Diamantschleifmitteln geschliffen und mit einer Cer-Suspension zum Teil automatisch, zum Teil auch manuell poliert. Dies wurde für beide Probenseiten durchgeführt, um planparallele Proben herzustellen (vgl. **Abbildung 6.10**). Die Dicke der fertigen Proben beträgt ca. 10 mm für das weiße Behälterglas und das Floatglas, sowie ca. 2 mm für die farbigen Gläser.

6.5 RFA Messungen

6.5.1 Methode, Vorgehensweise

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird die Probe mit polychromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Dadurch werden die Atome in der Probe angeregt und senden ihrerseits Röntgenstrahlung mit charakteristischen Wellenlängen aus. Diese Röntgenstrahlung wird detektiert und zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse der Probe verwendet.



Abbildung 6.11: Links: Die im Projekt verwendete RFA inkl. Probeneinhausung. Rechts: fertig präparierte Spektrophotometerprobe während der Messung (Quelle: HVG)

Die im Projekt verwendete RFA ist ein handgehaltenes Modell der Firma Bruker vom Typ TITAN 800 (**Abbildung 6.11**). Dieses kann Elemente mit einer Ordnungszahl größer gleich $Z = 12$

(Magnesium) detektieren. Bauartbedingt kann der Gehalt von Natrium ($Z = 11$) in der Probe nicht bestimmt werden.

Die Kalibration der RFA erfolgt an jedem Messtag mit Hilfe von Standardgläsern, deren chemische Zusammensetzung bekannt ist, um eine eventuelle Abweichung der Kalibration zeitnah zu entdecken. Die Ausgabe der quantitativen Ergebnisse erfolgt dann direkt vom Gerät und der Software.

6.5.2 Messergebnisse

Da der Anteil an Na_2O durch die RFA nicht erfassbar ist, wurde für alle Glasproben ein Massenanteil von 14 % (mass/mass) Na_2O angenommen. Die Messergebnisse der restlichen Bestandteile wurden auf die übrigen 86 % (mass/mass) normiert.

Zur Beurteilung des Redox-Zustandes der Glasprobe ist die Kenntnis des Gehalts an Eisen (Gesamt-Eisen) und Schwefel, sowie deren Spezies (Fe^{2+} , Fe^{3+} , S^{2-} und S^{6+}) im Glas wichtig. RFA und Spektrophotometrie erlauben (Teil-)Aussagen zum Gehalt der Bestandteile im Glas.

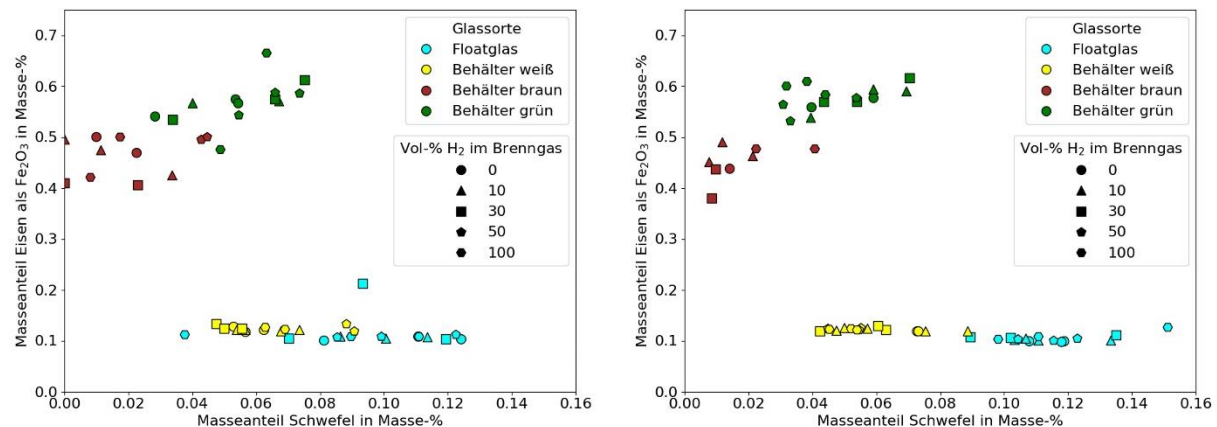


Abbildung 6.12: Massenanteile an Schwefel gegen Massenanteile Fe_2O_3 in allen Glasproben. Ein Wasserstoffanteil im Brenngas von -1 beschreibt die im elektrischen Ofen geschmolzenen Glasproben. Links die Ergebnisse bei unterstöchiometrischer und rechts bei überstöchiometrischer Verbrennung (Quelle: HVG)

Abbildung 6.12 stellt den Massenanteil an (Gesamt-)Eisen als Fe_2O_3 und den Massenanteil an (Gesamt-)Schwefel im Glas für die Gläser dar. Braunglasproben enthalten nach RFA-Messungen mit unter 0,04 % den geringsten Restanteil an Schwefel, während grünes und weißes Behälterglas einen Gehalt von 0,04 bis 0,08 % (mass/mass) aufweisen. Die vermessenen Floatgläser weisen mit Schwefelgehalten von bis zu 0,15 % (mass/mass) den höchsten Schwefelanteil auf.

Wie zu erwarten, liegt der Anteil an Eisen in grünen Behälterglasproben mit über 0,5 % (mass/mass) am höchsten, während Braungläser üblicherweise 0,4 bis 0,5 % (mass/mass) enthalten. Der Eisenanteil nach RFA-Messungen im Floatglas liegt geringfügig unter dem Eisenanteil in weißem Behälterglas (ca. 0,12 % (mass/mass)).

6.6 UV/Vis-Spektroskopie

6.6.1 Methode - Gerät

Alle Glasproben wurden mit einem Lambda-365 Zweistrahl-Spektrophotometer von PerkinElmer unter Verwendung einer Integrationskugel vermessen. Die prinzipielle Vorgehensweise ist in **Abbildung 6.13** dargestellt. Als Probenmaterial wurden planparallel polierte Glasproben mit einer zu untersuchenden Fläche von mindestens 1 cm² verwendet, für farblose Glasproben eine Dicke von etwa 5 bis 10 mm, für Braun- und Grüngläser eine Dicke von 1,5 mm bis 4 mm. Die Bezugsdicke für die Analyse der Farbwerte CIE-Lab (2 mm für grünes und braunes Behälterglas, 10 mm für weißes Behälterglas und Floatglas) gibt dabei die Größenordnung der Probendicke vor.

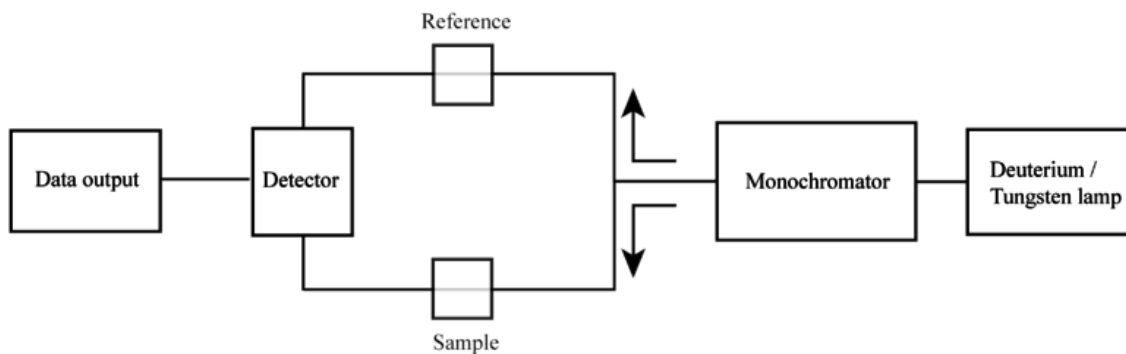


Abbildung 6.13: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrophotometers (Quelle: HVG)

6.6.2 Ergebnisse & Auswertung

Von allen Glasproben wurden die Reflexions- und Transmissionsspektren aufgenommen, um dann die reflexionskorrigierten Spektren der optischen Dichte (OD) zu berechnen (vgl. Gl. 6.1).

$$OD = -\log\left(\frac{I_{\text{Trans}}}{I_{\text{ges}} - I_{\text{Refl}}}\right) / d \quad \text{Gl. 6.1}$$

I steht hier für die Intensität des Lichts, unterschieden in Gesamtintensität I_{ges} des einfallenden Lichts, Intensität des transmittierten I_{trans} und des reflektierten Lichts I_{Refl} , während d die Probendicke in cm bezeichnet.

Beispiele für Transmissions- und Reflexionsspektren sind in **Abbildung 6.14** gezeigt. Deutlich sichtbar ist die verminderte Reflexion im Bereich starker Transmissionsminderung, sichtbar an den grünen und braunen Behältergläsern (grün, schwarz) im Vergleich zu Weißglas und Floatglas (blau, hellblau) bzw. im Bereich der UV-Kante.

Abbildung 6.15 zeigt die optische Dichte der Glasproben aus **Abbildung 6.14** in halblogarithmischer Darstellung. Im Fall des braunen Behälterglas (schwarz) ist der Charge-Transfer-Übergang (CT), d. h. ein Elektronenübergang von S^{2-} zu Fe^{3+} , mit einer breiten Absorptionsbande bei etwa 410 nm sichtbar. Dieses Chromophor tritt unter deutlich reduzierenden Bedingungen in Gegenwart von Sulfiden und ausreichend Fe^{3+} im Glas auf. Durch die hohe Intensität des Chromophors sind hierfür bereits sehr geringe Mengen an Fe^{3+} -Ionen ausreichend, welche sonst eher bei oxidierenden Bedingungen bevorzugt gebildet werden (vgl. [9], [10]). Weiterhin sorgen die Ausläufer des sehr breiten CT-Übergangs von O^{2-} zu Fe^{2+} im UV-

Bereich für eine Verschiebung der UV-Kante. Die optische Dichte des grünen Behälterglases (in grün) ist von zwei farbgebenden Ionen geprägt: Zum einen sorgt die Mischung von Fe^{2+} -Ionen (blau, sehr breite, schwache Bande bei 1.050 nm) und Fe^{3+} (gelb, eine schwache, schmale Bande bei ca. 380 nm sowie zwei weitere innerhalb der UV-Absorptionskante) für eine blassgrüne Farbe. Diese Banden sind quantenmechanisch nicht bevorzugt und daher im Vergleich zu CT-Übergängen erst bei Anteilen oberhalb 0,4 % (mass/mass) gut sichtbar. Im Gegensatz dazu sorgen die Fe^{2+} -O und Fe^{3+} -O Bindungen im UV, analog zum Braunglas, für die Verschiebung der UV-Kante.

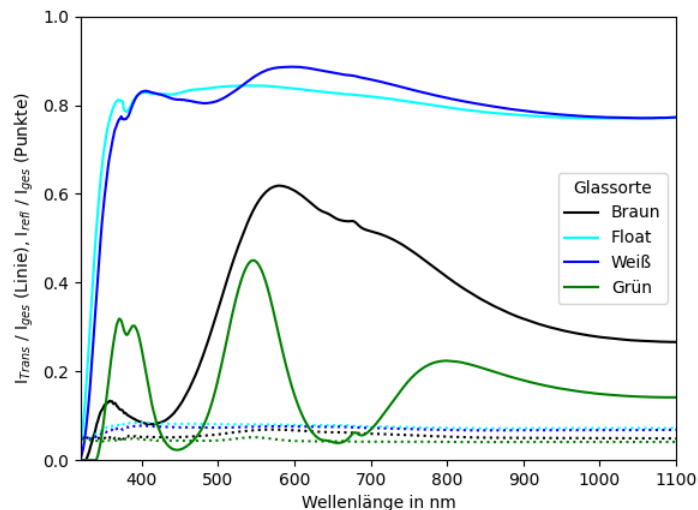


Abbildung 6.14: Beispielhafte Transmissions- (durchgehende Linie) und Reflexionsspektren (gepunktete Linie) der vier untersuchten Glassorten (Quelle: HVG)

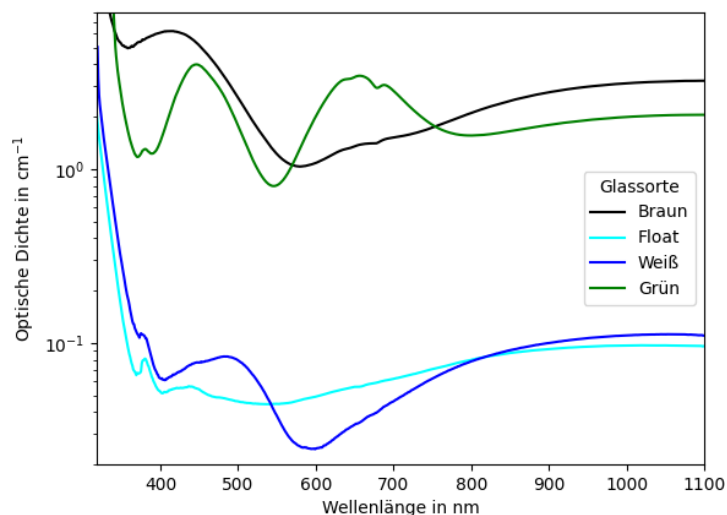


Abbildung 6.15: Optische Dichte in cm^{-1} von beispielhaften Glasproben aller vier Glassorten (Quelle: HVG)

Einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Farbigkeit hat das Chrom-Ion Cr^{3+} mit zwei breiten Banden bei 440 nm und 650 nm. Dieses Ion sorgt bereits bei Konzentrationen von 0,1 bis 0,3 % (mass/mass) für eine intensive Grünfärbung [9, p. 216].

Das weiße Behälterglas und das Floatglas weisen sehr ähnliche Spektren auf, welche durch eine geringe optische Dichte (OD) geprägt sind. In beiden Fällen ist die breite Absorptionsbande des Fe^{2+} bei 1.050 nm (s.o.) sichtbar, ebenso wie die schwache Bande des Fe^{3+} bei

380 nm. Durch den hohen Anteil an Recycling-Scherben im Weißglas sind in diesen Glasproben gelegentlich Spuren von Chrom-Ionen (unterhalb 0,1 % (mass/mass)) vorhanden und können für entsprechende Banden sorgen. Im vorliegenden Beispiel sind diese Spuren nicht erkennbar. Sowohl im Weißglas als auch im Floatglas können Zugaben an Selen und an Manganoxid zur vermeintlichen Entfärbung beitragen. Durch die breiten Absorptionsbanden des Mn^{3+} bei etwa 500 nm [9] und den verschiedenen Übergängen des Selen [11] wird die Absorption über den betrachteten sichtbaren Wellenlängenbereich gleichmäßig und das Glas erscheint leicht grau und farbneutral.

Aus den Spektren der optischen Dichte wurden zum einem die Farbkoeffizienten nach CIE-Lab, zum anderen der Anteil an Fe^{2+} anhand der in [12] angegebenen Dämpfungskoeffizienten berechnet.

6.6.3 Spektrometrische Fe^{2+} -Bestimmung

In **Abbildung 6.16** werden die Anteile an Fe^{2+} und der Gesamtanteil des Eisens miteinander verglichen. Deutlich erkennbar ist der hohe Eisenanteil in Grüngläsern mit etwa 0,5 % (mass/mass) und in Braungläsern mit 0,4 bis 0,5 % (mass/mass). Dem gegenüber sind, wie zu erwarten, die Anteile im Weißglas und im Floatglas mit knapp über 0,1 % (mass/mass) deutlich geringer. Weder durch Veränderung der Stöchiometrie (reduzierend und oxidierend) noch durch unterschiedliche Wasserstoffanteile im Brenngas ist ein direkter Zusammenhang zu den Fe^{2+} -Anteilen zu erkennen.

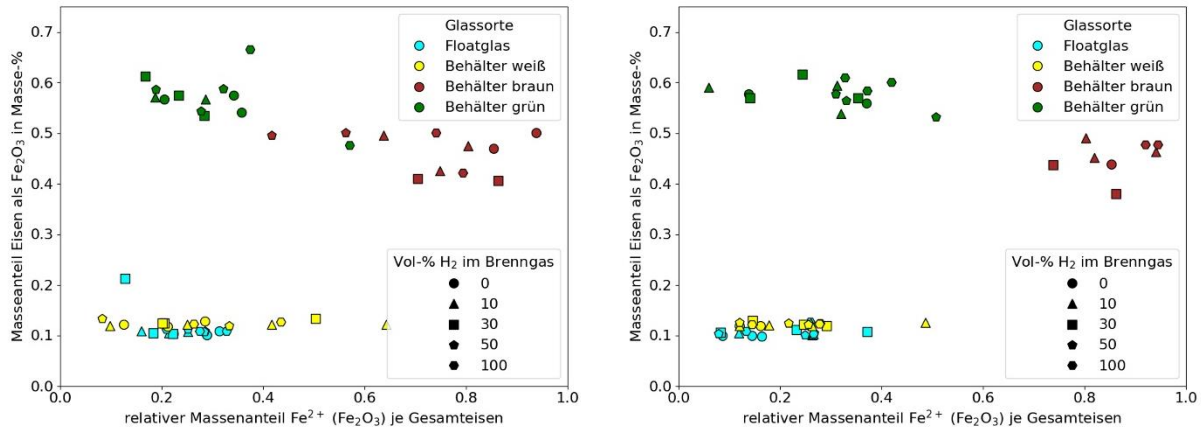


Abbildung 6.16: Übersicht über die spektroskopischen Fe^{2+} -Anteile gegenüber dem Gesamt-Eisenanteil nach quantitativer Bestimmung durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Links die Ergebnisse bei unterstöchiometrischer und rechts bei überstöchiometrischer Verbrennung (Quelle: HVG)

6.6.4 CIE-Lab

Abbildung 6.17 zeigt die Farb-Koordinaten a und b des CIE-Lab Farbraums. Durch den Einfluss des Cr^{3+} sind die Grüngläser, mit Ausnahme von einer Glasprobe, verhältnismäßig dicht im grünen Farbbereich um $a = -30$ und $b = +30$ verteilt. Durch den fehlenden Einfluss farbgebender Bestandteile liegen die Weiß- und Floatglasproben dicht am Ordinatenursprung. Braun-

glasproben zeigen eine weite Streuung der Farbwerte, mit einer Tendenz zum Grünen bei reduzierenden Schmelzbedingungen. Analog zu den Eisengehalten ist auch in den Farbwerten kein direkter Zusammenhang zu den Brennstoffzusammensetzungen erkennbar.

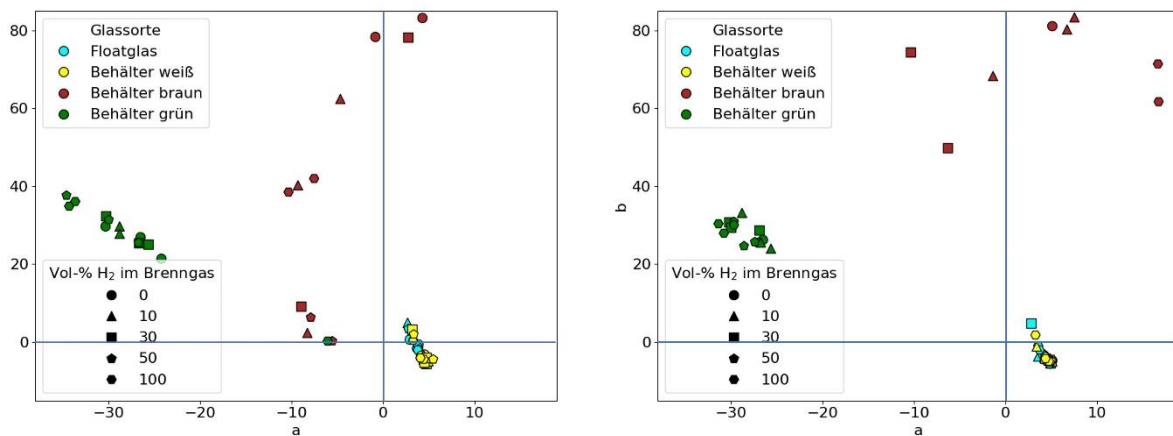


Abbildung 6.17: CIE-Lab-Koordinaten von unter unterstöchiometrischen (links) und überstöchiometrischen (rechts) Bedingungen erschmolzenen Glasproben (Quelle: HVG)

6.7 Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Glasfarbe

Die für die UV-VIS-Spektrometrie präparierten Proben wurden anhand der Versuchsrandbedingungen sortiert und auf einem Leuchttisch angeordnet, um den Einfluss auf die Farbgebung der Proben zu untersuchen. Dabei wurde die Verbrennungsstöchiometrie (überstöchiometrische ($\lambda = 1,05$) bzw. unterstöchiometrische ($\lambda = 0,97$) Verbrennung) als ordnungsgebender Faktor berücksichtigt, sowie der in das Brenngas eingemischte Gehalt an Wasserstoff in Vol.-% und die Schmelzdauer. Bei der Schmelzdauer wurden 2 und 4 Stunden bei ca. 1.450 °C verwendet oder Proben 2 Stunden bei 1.450 °C sowie anschließend 2 Stunden bei ca. 1.250 °C erhitzt. Die Proben wurden jeweils so angeordnet, dass die Reaktionsfläche mit der Gasphase nach oben zeigt.

Abbildung 6.18 bis **Abbildung 6.21** dokumentieren die Farbverläufe bei Floatglas, weißem, grünem und braunem Behälterglas. Zur Schmelze wurden industrielle Gemenge aus Rohstoffen sowie (Eigen- und Recycling-)Scherben verwendet, wie sie von den Glasherstellern geliefert wurden.

Bei den Schmelzversuchen wurde die Verbrennung mit den in der Glasindustrie weit verbreiteten Underport-Brennern nachgestellt, wie sie bei Brennstoff-Luft befeuerten, regenerativ betriebenen Glasschmelzwannen üblicherweise zum Einsatz kommen. Dies bedeutet, dass der Brennstoff mit Hilfe einer Brennerlanze unter dem darüber zugegebenen Luftstrom in den Verbrennungsraum eingebracht wurde. So bestand wie in Glasschmelzwannen die Möglichkeit, dass die Bestandteile des Brenngases über das Gemenge bzw. die Schmelze streichen und mit diesen reagieren können, bevor sie an der Verbrennung teilnehmen. Vor allem in **Abbildung 6.21** ist beim braunen Behälterglas die bläuliche Verfärbung der Proben in einem rechten unteren dreieckigen Bereich erkennbar. Grundsätzlich lassen sich Bereiche mit Änderungen der jeweiligen Glasfarben erahnen, die bei der aktuellen Anordnung durch Diagonalen (von oben rechts nach unten links) getrennt werden.

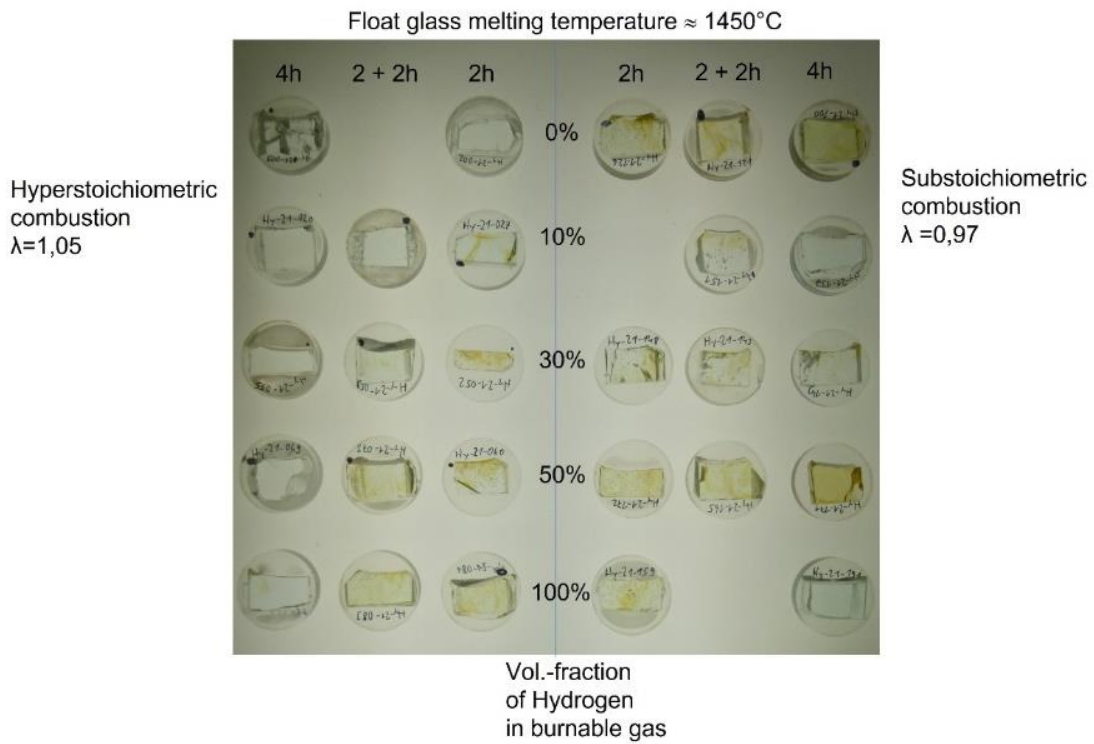


Abbildung 6.18: Aus Floatglasgemenge erschmolzene Proben bei unterschiedlichen Wasserstoffgehalten im Brenngas, unterschiedlicher Verbrennungsstöchiometrie und verschiedenen Schmelzzeiten (Quelle: HVG)

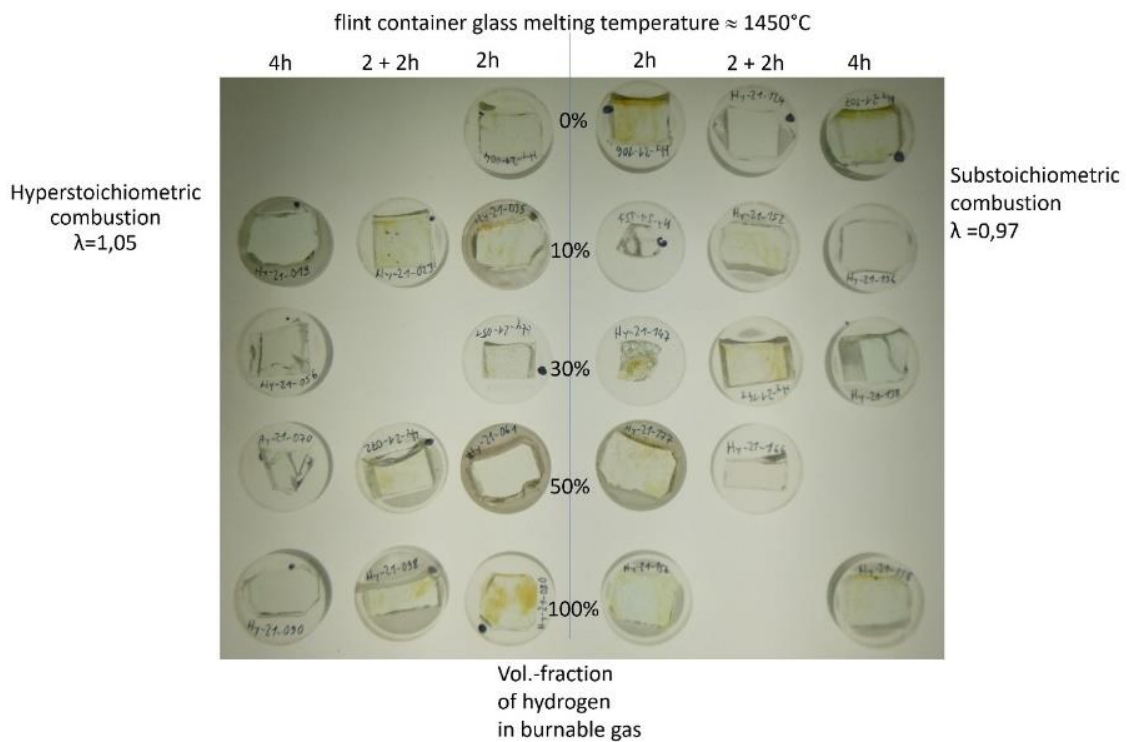


Abbildung 6.19: Aus weißem Behälterglasgemenge erschmolzene Proben bei unterschiedlichen Wasserstoffgehalten im Brenngas, unterschiedlicher Verbrennungsstöchiometrie und verschiedenen Schmelzzeiten (Quelle: HVG)

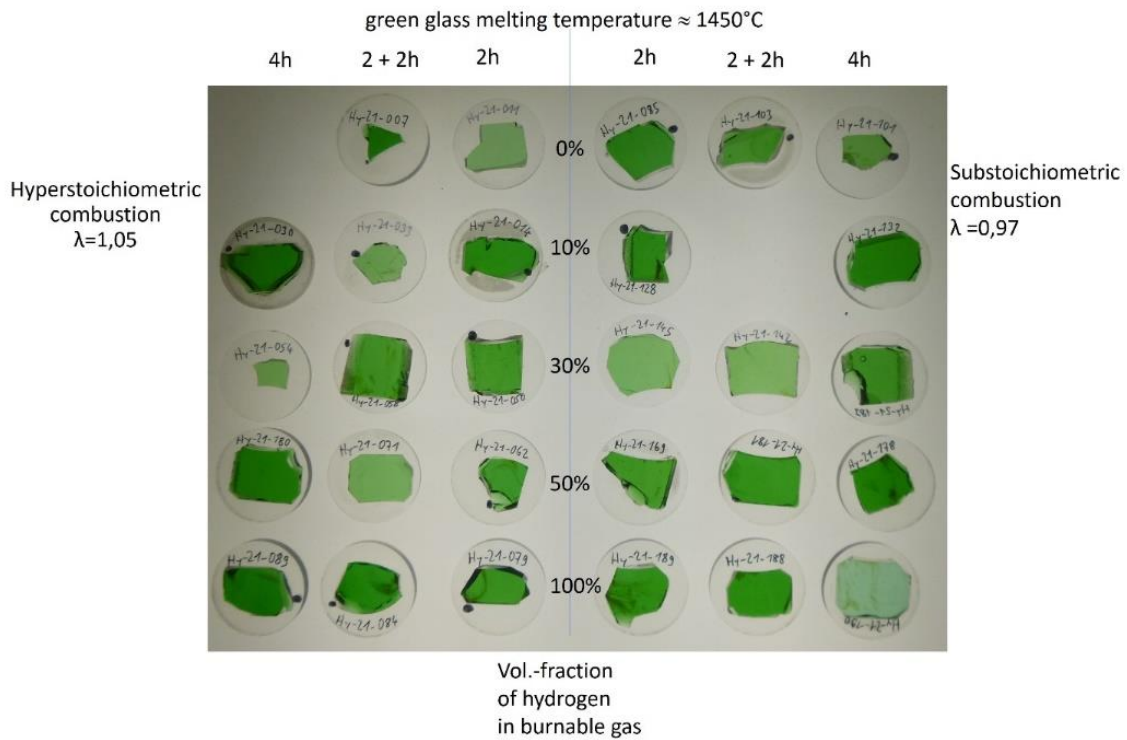


Abbildung 6.20: Aus grünem Behälterglasgemenge erschmolzene Proben bei unterschiedlichen Wasserstoffgehalten im Brenngas, unterschiedlicher Verbrennungsstöchiometrie und verschiedenen Schmelzzeiten (Quelle: HVG)

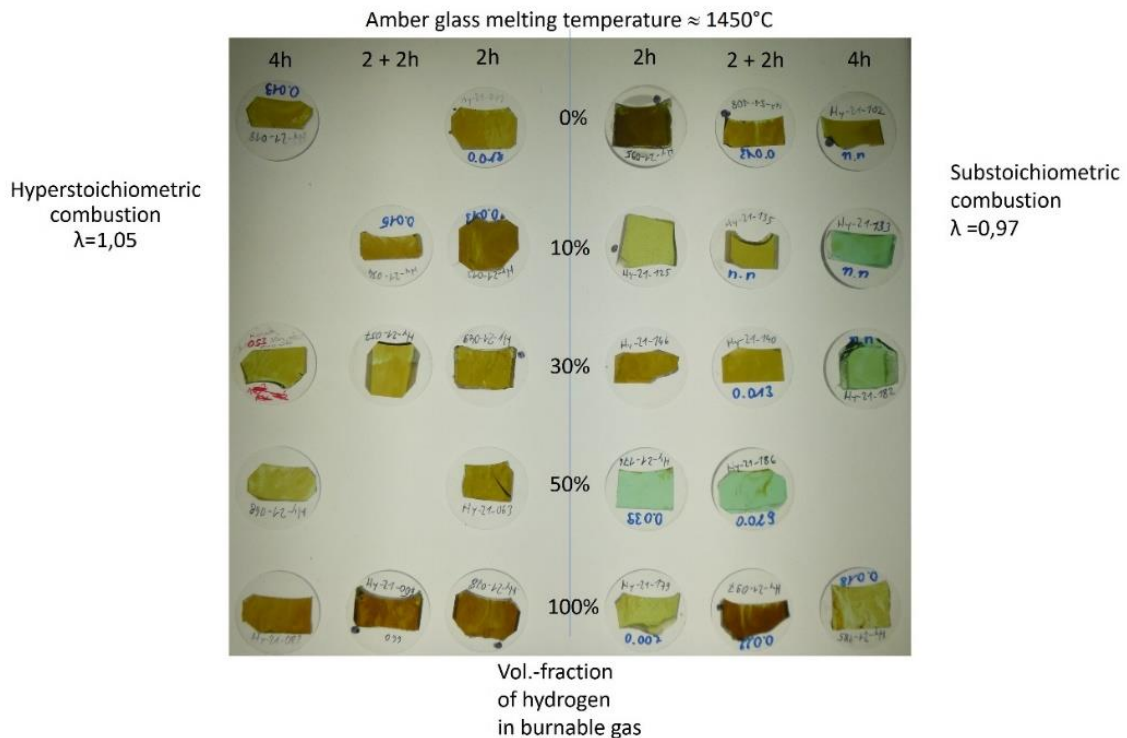


Abbildung 6.21: Aus braunem Behälterglasgemenge erschmolzene Proben bei unterschiedlichen Wasserstoffgehalten im Brenngas, unterschiedlicher Verbrennungsstöchiometrie und verschiedenen Schmelzzeiten (Quelle: HVG)

Es ist also kein direkter oder linearer Zusammenhang der Farbänderung mit dem Wasserstoffgehalt im Brenngas zu finden, wie man es vielleicht erwarten würde. Dann müssten sich die Farbänderungen durch waagrechte Trennlinien kenntlich machen.

Nach einigen Überlegungen konnten mindestens 3 Mechanismen ausgemacht werden, die die Farbe des geschmolzenen Glases verändern bzw. beeinflussen:

1. H_2 und CO im Abgas führen zu reduzierenden Bedingungen beim Schmelzen von Glas: Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid im Abgas treten aber auch schon bei der unterstöchiometrischen Verbrennung von Erdgas und Luft auf. Stellt man die Zuführung von Brenngas und Luft so ein, dass unterstöchiometrisch verbrannt wird (sog. fette Verbrennung, Brennstoffüberschuss), bildet sich in der Flamme (Reaktionszone) H_2 und CO, da der Partner (Sauerstoff) für eine vollständige Verbrennung nicht ausreichend vorhanden ist. Bei der Verbrennung von Methan enthält das Abgas nach der Reaktionszone bei der unterstöchiometrischen Verbrennung ($\lambda = 0,97$) ca. 0,8 Vol.-% CO und ca. 0,4 Vol.-% H_2 im feuchten Abgas. Diese reduzierend wirkenden Bestandteile können mit der Glasschmelze in Wechselwirkung treten und zu Farbänderungen bzw. Schlierenbildung führen (oberste Reihe, rechte Seite). Bei Weißglas führt die Bildung von S^{2-} aus S^{6+} bei Gegenwart von Fe^{3+} zur Bildung des Braunchromophors und so zu Schlieren. Es kann auch eine Zunahme der Gispfen und Blasen beobachtet werden. Bei grünem Behälterglas ist kein Einfluss des Abgases zu erkennen, da die Gegenwart von Chrom die Farbe stabilisiert. Bei Braunglas können die reduzierenden Bedingungen dazu führen, dass Fe^{3+} reduziert wird und so für das Braunchromophor nicht mehr zur Verfügung steht. Es sind grün-bläuliche gefärbte Schlieren zu erkennen, die auf eine Verschiebung der Eisenspezies hin zu Fe^{2+} deuten.
2. Rußbildung bei der Mischung aus Wasserstoff und Erdgas (Methan): Die Flamme rußt bei Zumischung von Wasserstoff zu Methan, wobei bei höheren Wasserstoffgehalten keine Rußbildung mehr zu erkennen ist. Insbesondere bei unterstöchiometrischer Verbrennung ist ohne die Zumischung von Wasserstoff, aber auch bei moderaten Zumischraten an Wasserstoff zu Methan (Erdgas), die Ausbildung einer zum Teil stark rußenden Flamme zu beobachten. Zusätzlich waren Rußpartikel in wenigen Glasproben, unabhängig von der Verbrennungsstöchiometrie, beobachtbar. Auch Brennersuche anderer Forschungsgruppen führten bei der Zumischung von Wasserstoff zu Erdgas zu rußenden Flammen [13]. Die Rußbildung ist auf eine lokal sehr unterstöchiometrische Verbrennung von Methan zurückzuführen, so dass der Kohlenwasserstoff nur sehr gering und unvollständig verbrennen kann. Die Ursache für diese lokal unvollständige Verbrennung ist anscheinend mit der Anwesenheit und den Eigenschaften des Wasserstoffs verbunden. Diskutiert werden die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Luft [14] und die deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs mit Sauerstoff im Vergleich zu Methan. Der Wasserstoff bindet, vereinfacht dargestellt, den Sauerstoff, bevor Methan reagieren kann und für Methan bleibt nur eine lokal unvollständige Verbrennung bis durch Konvektion neue unverbrauchte Luft zur Verfügung steht und die Nachverbrennung einsetzt. Der Ruß wurde auf und in Tiegeln gefunden (**Abbildung 6.8**), im abziehenden Abgas sowie bei der Entnahme der Proben aus dem Ofen beobachtet (**Abbildung 6.22**) und im Glas als Glasfehler (**Abbildung 6.23, Abbildung 6.24**) nachgewiesen.

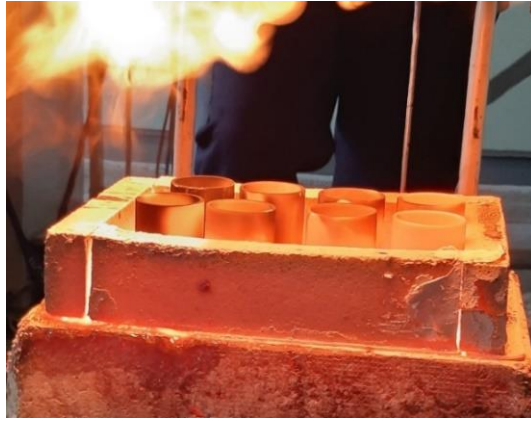


Abbildung 6.22: Verrußte Tiegel mit Glasproben bei der Entnahme aus dem Versuchsofen (Quelle: HVG)

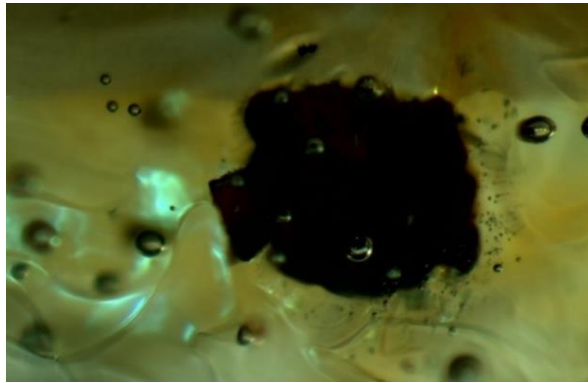


Abbildung 6.23: Ruß in Floatglasprobe mit sich ausbildenden braunen Schlieren (HY-21-158, 1,6-fache Vergrößerung) (Quelle: HVG)

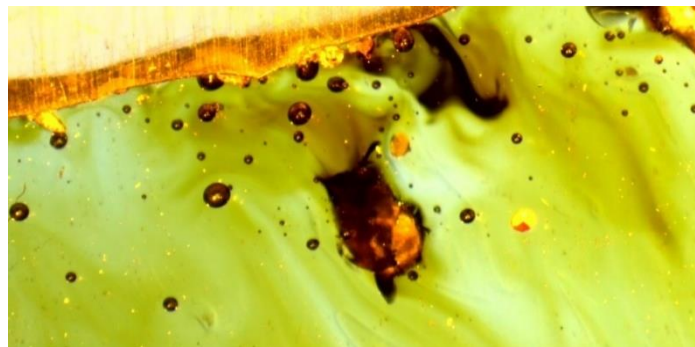






Abbildung 6.24: Ruß in grüner Behälterglasprobe mit Schlieren (HY-21-164, 1fache Vergrößerung) (Quelle: HVG)


Rußpartikel im Glas sowie die Berußung der Schmelze führen zu lokal begrenzten reduzierenden Bedingungen in der Schmelze, zu braunen Schlieren vor allem in Weiß- und Floatglas sowie zu feinen Blasen (Gispfen).

Ist in einem Weißglas bzw. Floatglas genug Eisen vorhanden, so sind vor allem Fe^{3+} -Ionen in den meist oxidierend eingestellten Gläsern vorhanden. Wird dieses Glas leicht reduzierenden Bedingungen ausgesetzt, so dass sich aus sulfatischem Schwefel lokal sulfidischer Schwefel bildet, können braune Schlieren von der Glasbadoberfläche oder dem Rußteilchen aus im Glasvolumen entstehen.

3. Trotz der bisher besprochenen reduzierend wirkenden Vorgänge wird auch das Braunchromophor bei Zumischung von Wasserstoff zerstört oder kann sich nicht ausbilden. Hier kommt noch ein weiterer Mechanismus zum Tragen, der die Bildung von in Richtung Eisenblau gefärbten Gläsern begünstigt. Abbildung 6.25 kann vielleicht helfen, eine Erklärung zu finden. Braunglas kann unter reduzierenden Bedingungen bei Verlust des Schwefels eine bläuliche Farbe annehmen.

Schwefel als polyvalentes Element in eisenhaltigen Gläsern

		reduzierend	oxidierend
Schwefel	mit	 ^{Δ)}	
	ohne	 ^{*)}	



^{Δ)} Reduktion mit Kohle
^{*)} Reduktion durch Unterdruck

Abbildung 6.25: Folie aus dem Grundlagen-Seminar der HVG zu Glasfärbung und Redox sowie Präsenz von Schwefel im Glas (Quelle: HVG)

Wie kann es mit höheren Wasserstoffgehalten dazu kommen, dass weniger Schwefel im Glas enthalten ist?

Hier helfen Erfahrungen weiter, die vor ca. 20 bis 25 Jahren als Folge der Umstellung von Air-fuel auf Oxy-fuel-Befuerung gemacht wurden. Je höher der Wasser(dampf)gehalt im Abgas über der Schmelze ist, desto mehr Schwefel wird aus dem Glas ausgetrieben bzw. desto geringer ist die Schwefellöslichkeit im Glas [15] [16].

Abbildung 6.26 und **Abbildung 6.27** demonstrieren wie sich der Feuchtegehalt des Abgases mit zunehmendem Wasserstoffgehalt sowohl bei Luft-Brennstoff- als auch bei Oxy-fuel-Befuerung erhöht. Bei einer Oxy-fuel Befuerung mit Erdgas-H₂-Gemischen ergeben sich noch höhere Feuchtegehalte des Abgases (**Abbildung 6.27**). Die Luft wird bei diesen Betrachtungen mit 79 Vol.-% N₂ und 21 Vol.-% O₂ angesetzt, Methan und Wasserstoff sind rein, Sauerstoff für oxy-fuel-Verbrennung besteht zu 98 Vol.-% aus O₂ und 2 Vol.-% N₂. Mit steigendem Wasserdampfgehalt des Abgases nimmt der Schwefelgehalt der Glasschmelze ab und Schwefel wird freigesetzt [16]. Wird dabei sulfatischer Schwefel freigesetzt, dann entstehen SO₂ und ½ O₂, so dass es lokal zu oxidierenden Bedingungen auch in leicht reduzierend eingestellten Gläsern kommen kann.

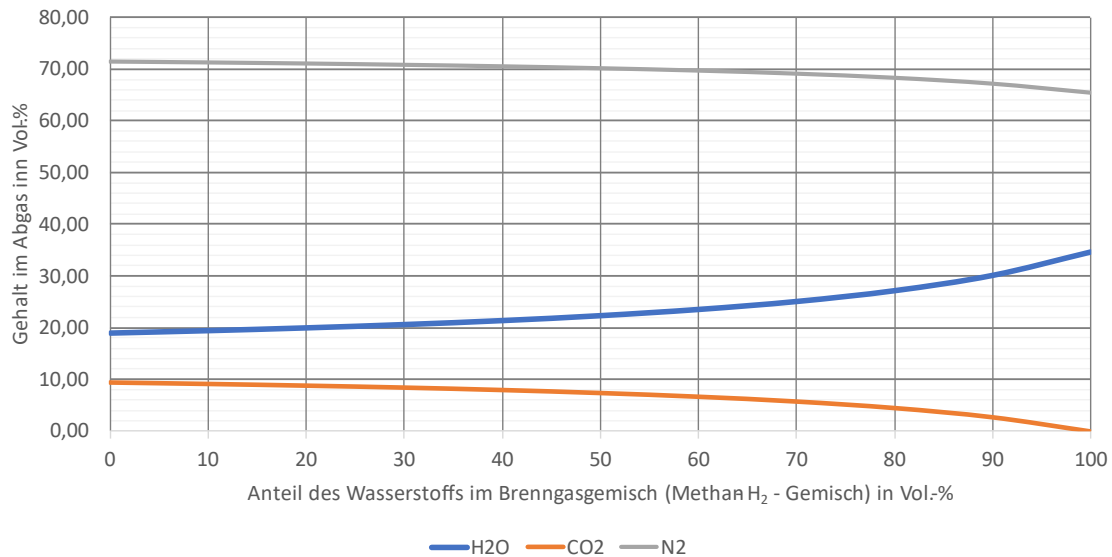


Abbildung 6.26: Abgaszusammensetzung der Hauptkomponenten und Wasser(dampf)anteil im feuchten Abgas bei einem Erdgas-Wasserstoff-Gemisch mit unterschiedlichen Vol.-Anteilen bei einer Air-fuel-Verbrennung (Quelle: GWI)

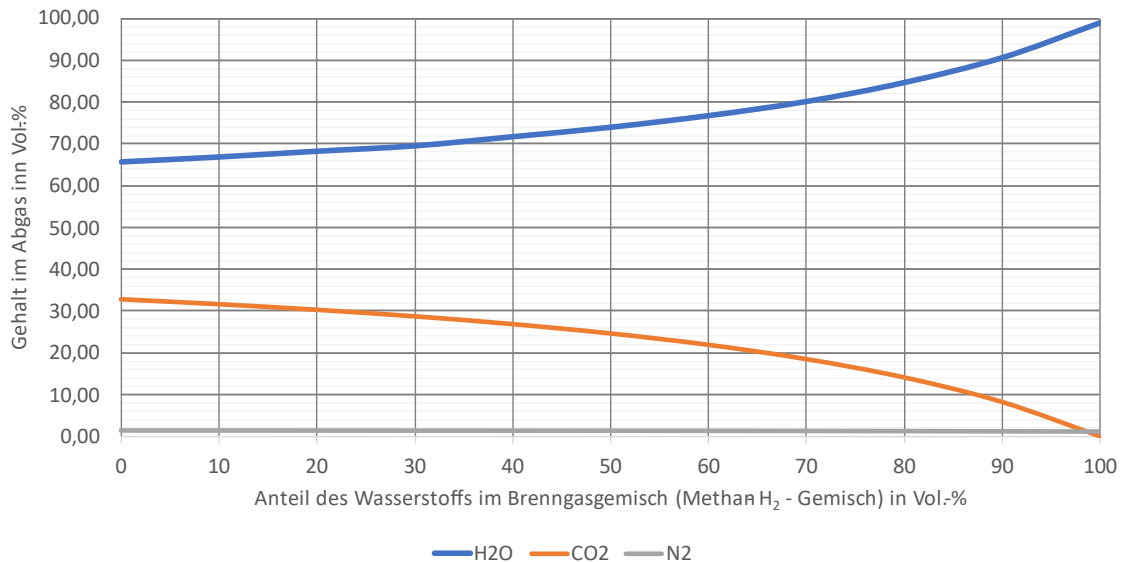


Abbildung 6.27: Abgaszusammensetzung der Hauptkomponenten und Wasser(dampf)anteil im feuchten Abgas bei einem Erdgas-Wasserstoff-Gemisch mit unterschiedlichen Vol.-Anteilen bei einer Oxy-fuel-Verbrennung (Quelle: GWI)

Sowohl das generelle Austreiben des Schwefels als auch die lokale Oxidation kann zur Abnahme von S^{2-} im Glas führen und so die Bildung des Braunchromophors trotz ausreichend vorhandenem Fe^{3+} verhindern. Auf der anderen Seite wird Fe^{3+} für die Bildung des Amber-Chromophors benötigt. Sind die Randbedingungen so „extrem“ reduzierend, dass so gut wie kein Fe^{3+} mehr vorhanden ist, dafür aber viel Fe^{2+} , dann kann ebenfalls kein Chromophor gebildet werden und es entsteht auf Grund des Fe^{2+} -„Überschusses“ sowie auf Grund des geringen Schwefelgehalts und des noch geringeren S^{2-} -Gehalts eine Farbe, die sich in Richtung der Eisenblaufärbung entwickelt.

Bei den grünen Behälterglasproben ist es vor allem die unterschiedliche Probendicke, die den sich ändernden Farbeindruck verursacht. Das Chrom im Glas stabilisiert die Farbgebung durch die Anwesenheit des Cr^{3+} .

6.8 Zusammenfassung

Das Forschungsprojekt „HyGlass“ untersucht die Auswirkungen einer Beimischung von Wasserstoff zu Erdgas H auf die Luft-Brennstoff-Verbrennung und auf den Glasherstellungsprozess. Die Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG) e.V. führte im Rahmen des Projekts Schmelzversuche mit industriellen Gemengen an einem Versuchsofen des GWI durch.

Bei der Schmelze der Gläser wurde das Verhältnis von Wasserstoff und Erdgas H variiert sowie die Verbrennung leicht über- bzw. unterstöchiometrisch eingestellt. Es wurden ein Floatglasgemenge und drei Behälterglasgemenge (weiß, grün und braun) erschmolzen. Dabei kamen unterschiedliche Schmelzzeiten und Temperaturen zur Anwendung. Die Verbrennungseinstellungen, die Temperaturen und die Abgaszusammensetzung wurden während der Schmelzen kontrolliert und aufgezeichnet.

Die Tiegel mit den Schmelzen wurden abgetempert und Proben aus den in den Tiegeln abgekühlten Gläsern für spektrophotometrische Untersuchungen hergestellt. Die über 200 Proben wurden mit der (Hand-)RFA der HVG hinsichtlich ihrer Glaszusammensetzung untersucht und Transmissions- sowie Reflexionsspektren zwischen 300 und 1.100 nm mit einem Spektrophotometer aufgenommen. Mit Hilfe der spektralen Messungen konnte der Fe^{2+} -Gehalt und die CIE-Lab-Farbkoordinaten ermittelt werden. Die RFA-Messungen ermöglichen die Bestimmung des Gesamt-Eisengehalts und des Gesamt-Schwefels.

Grundsätzlich kann ein Einfluss der Verbrennungsrandbedingungen auf die Glaseigenschaften/Glasqualität erkannt werden (Verfärbungen, Blasen). Allerdings ist kein einfacher Zusammenhang mit dem Zumischungsgrad des Wasserstoffs in die Brenngasmischung nachweisbar. Die Ergebnisse und Beobachtungen legen nahe, dass unterschiedliche Mechanismen zum Tragen kommen. Dabei spielen Redox-Vorgänge des Eisens, Verdampfungs- bzw. Sättigungsverhalten des Schwefels sowie die Erhöhung des Feuchtegehalts im Abgas eine wichtige Rolle. Das Zusammenspiel dieser Mechanismen und die Auswirkungen auf die Chemie der Gläser sowie der Farbzentren bestimmen den Einfluss des Wasserstoffs (genauer gesagt: des Wassers im Abgas) auf die Qualität und die Eigenschaften der Gläser. Um dies genauer zu verstehen, sind ergänzende Messungen und Untersuchungen nötig.

7 Numerische Simulationen einer Querbrennerglasschmelzwanne

Während der Glasproduktion entstehen bis zu 85 % der gesamtenergiebedingten CO₂-Emissionen beim Schmelzvorgang in der Glasschmelzwanne. Experimentelle Untersuchungen für den Einsatz von Wasserstoff in industriellen Glasschmelzanlagen können aus mehreren Gründen nur in sehr begrenztem Umfang durchgeführt werden. Glasschmelzwannen werden mehrere Jahre ohne Unterbrechung kontinuierlich betrieben. Das Herunterfahren der Anlage ist nicht vorgesehen, da beim Hochfahren die Aufheizperiode enormen Zeitaufwand und damit letztendlich Produktionsausfall und Aufwandkosten verursacht. Die Option, experimentelle Untersuchungen mit Wasserstoff während des Betriebs durchzuführen ist mit erheblichen Risiken und Produktionsausfällen verbunden, da kaum Kenntnisse weder über den Einfluss von Wasserstoff auf die Glasqualität noch über den Einfluss von Wasserstoff auf die Verbrennung in Glasschmelzwannen vorliegen. Fehler aufgrund von Unkenntnis bei der Durchführung der Versuche mit Wasserstoff können erhebliche Zusatzkosten verursachen. Neben den thermochemischen und physikalischen Bedenken kommen noch praktische Hindernisse hinzu. Die Zugänglichkeit der Anlage sowie die Durchführbarkeit der Versuche können ein deutliches Hindernis darstellen, außerdem müssten aufgrund der hohen Brennerleistungen erhebliche Mengen an Wasserstoff zur Verfügung gestellt werden.

Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulationen ermöglichen es, eine Anlage zu analysieren, auszulegen und zu optimieren, ohne dabei experimentelle Kosten und Risiken in Kauf nehmen zu müssen. Einige Vorteile von CFD-Simulationen sind die erzeugten Datenmengen sowie die Möglichkeit, verschiedene Parameter- oder Geometriestudien mit einem vertretbaren Aufwand durchführen zu können. Der Arbeitsaufwand kann hier in drei Schwerpunkte gegliedert werden kann. Im ersten Teil, dem sogenannten Pre-Processing, wird die Geometrie modelliert und anschließend vernetzt. Dabei ist zu beachten, dass potenzielle Geometrievereinfachungen nicht die Aussagekraft der Simulation beeinflussen dürfen. Die Netzgenerierung ist ein sehr wichtiger Schritt, weil die Konvergenz der Simulation in vielen Fällen von einem guten Gitter abhängt. Als nächstes werden im CFD-Programm die Randbedingungen angegeben sowie die Modelle ausgewählt. Hierbei ist die Erfahrung des Anwenders und die richtige Auswahl der Modellkombinationen eine grundlegende Voraussetzung für ein optimales Ergebnis. Im zweiten Schritt, dem Processing, erfolgt die Simulation. Die Rechenzeit hängt von der Auswahl des Turbulenz- und Verbrennungsmodells sowie von Anzahl der Gitterzellen ab. Im letzten Schritt, dem Post-Processing, erfolgt die Auswertung der Ergebnisse.

7.1 Geometriemodellierung und CFD-Modellierung

Geometriemodellierung

Im Rahmen dieser Ausarbeitung wurde exemplarisch das Verbrennungsverhalten in einer regenerativen Querbrennerglasschmelzwanne untersucht. Die Modellierung der Wannengeometrie ist in **Abbildung 7.1** dargestellt.

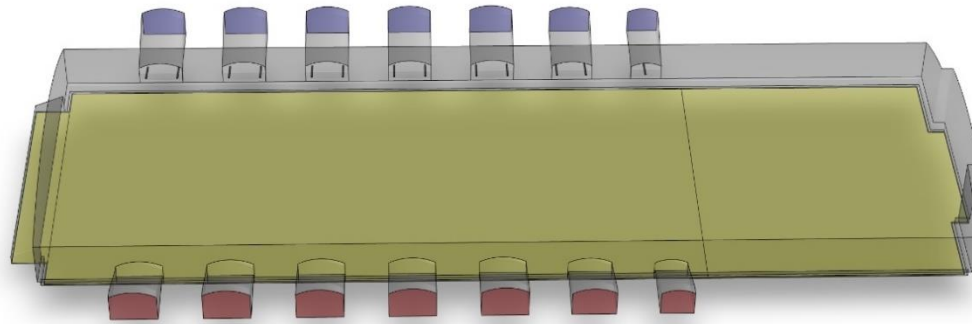


Abbildung 7.1: Modellierung einer Querbrennerwanne für CFD-Simulationen (Quelle: GWI)

Insgesamt befinden sich 7 x 2 Regeneratoren an der Glasschmelzwanne. Die Wanne wird mit ca. 31 MW Brennerleistung betrieben. Ziel ist es die Auswirkungen von Wasserstoff auf den Verbrennungsprozess, die Wärmeübertragung und das Strömungsverhalten im Ofen zu erfassen. Prozesse in der Glasschmelze, wie z. B. das Ausdampfen von CO_2 , können nicht ohne Weiteres im Detail modelliert werden. Stattdessen wurde für das Glasbad ein Temperatur- und Emissivitätsprofil angegeben, die auf Basis von Erfahrungen in Zusammenarbeit mit der HVG ausgearbeitet worden sind.

7.2 Turbulenz- und Verbrennungsmodellierung

Grundsätzlich bieten kommerzielle CFD-Anwendungen eine ganze Reihe von verschiedenen Modellen zur Beschreibung von Turbulenz und Verbrennung an, die alle ihre Stärken und Schwächen haben. Welche Modelle herangezogen werden, hängt von der Aufgabenstellung ab. Die Modellauswahl ist daher grundsätzlich mit Bedacht zu treffen. Hier fließt auch die Erfahrung des CFD-Ingenieurs ein.

In dem vorliegenden Fall wird die Strömung mit dem k - ϵ -realizable-Modell simuliert. Dieses Modell eignet sich für hoch-turbulente Strömungen und wird oft für industrielle Aufgabenstellungen eingesetzt. Die Verbrennung wird mit dem PDF-Gleichgewichts-Modell betrachtet, da dieses Modell für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen, wie sie hier vorliegen, geeignet ist. Bei der anderen Modellfamilie, den sogenannten Wirbelzerfallsmodellen, hingegen werden aussagekräftige Reaktionsmechanismen benötigt, um den Besonderheiten der verschiedenen Brennstoffe Rechnung zu tragen. Diese Mechanismen sind jedoch oft sehr umfangreich und daher auch rechenzeit-intensiv. Deshalb ist ein tabellenbasiertes Modell wie das nicht-adiabate PDF-Gleichgewichtsmodell (PDF: Probability Density Function) für derartige Untersuchungen besser geeignet, wie bereits auch in vorangegangenen Untersuchungen belegt wurde [17].

PDF-Gleichgewichtsmodelle basieren auf sogenannten Look-Up-Tables. Bei diesem Modellierungsansatz wird vorausgesetzt, dass bei nicht-vorgemischten Flammen die chemische Reaktion viel schneller abläuft als die turbulente Mischung der Reaktionspartner. Durch die Annahme „gemischt = verbrannt“ wird der Verbrennungsprozess durch das Mischungsverhalten von Oxidator mit Brenngas bestimmt. Anders als bei den Wirbelzerfallsmodellen, wo für jede Spezies eine Transportgleichung bilanziert wird, werden bei tabellenbasierten Verfahren nur

zwei weitere Transportgleichungen für den mittleren Mischungsbruch und die mittlere Varianz des Mischungsbruches gelöst. Der numerische Aufwand bleibt damit überschaubar. Die Strahlung wird mit dem Discrete-Ordinates-Model modelliert. In **Tabelle 7.1** sind die Setup Einstellungen für den CFD-Code zusammengefasst.

Tabelle 7.1: CFD-Setup

Code	Ansys Fluent v2021 R1 (Reynolds Averaged Navier-Stokes, stationär)
Turbulenzmodell	Realizable k-ε-Modell
Strahlungsmodell	Discrete Ordinates Modell (DO)
Verbrennungsmodell	Nicht-Adiabates PDF-Gleichgewichtsmodell
Wände	Nicht adiabat

7.3 CFD-Ergebnisse

In **Tabelle 7.2** ist die Erdgaszusammensetzung angegeben, für die die Glasschmelzwanne im Regelbetrieb eingestellt ist. Der Oxidator ist Luft aus der Umgebung.

Tabelle 7.2: Erdgaszusammensetzung, mit dem die Glasschmelzwanne im Regelbetrieb betrieben wird [Vol.-%]

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ +C _n H _m	CO ₂	N ₂	Summe
80,48	3,63	0,6	0,19	0,07	1,21	13,82	100

Grundsätzlich wird in der Glasschmelzwanne im Regelbetrieb Erdgas L zur Bereitstellung von thermischer Energie verfeuert. Eine Änderung der Brennstoffzusammensetzung führt zur Änderung des volumetrischen Heizwertes und des Mindestluftbedarfs, wodurch sich Änderungen in Leistung und Luftzahl ergeben, falls nicht entsprechend kompensiert wird. Im Falle einer Zumischung von Wasserstoff sinken der volumetrische Heizwert und der Mindestluftbedarf. Ohne eine passende Regelungsstrategie resultiert daraus ein Effizienzverlust, da die Luftzahl steigt und die Brennerleistung sinkt, d. h. die benötigte Wärmemenge für den Prozess kann u. U. nicht mehr bereitgestellt werden.

Prinzipiell sind abhängig vom Regelungssystem der Anlage verschiedene Szenarien denkbar.

Szenario 1

In Szenario 1 wird das System nicht geregelt. D. h. sowohl Brenngas- als auch Luftvolumenströme werden bei H₂-Zumischung konstant gehalten. Eine Wasserstoffzumischung ohne die notwendigen Informationen kann in diesem Fall nicht erfasst werden, da keine Leistungsregelung sowie keine Restsauerstoffmessung an der Verbrennungsanlage vorhanden sind. Dieses Szenario ist der ungünstigste Fall in einer industriellen Feuerungsanlage („worst case“).

Szenario 2

In Szenario 2 wird die Luft geregelt. Das bedeutet der Oxidatorvolumenstrom wird so angepasst, dass die Luftzahl konstant bleibt. Da der Gasvolumenstrom nicht geregelt wird, sinkt die

Leistung bei H₂-Zumischung. Diese Regelungsstrategie stellt eine mittelgute Regelungsstrategie dar, die häufig in der Praxis angewendet wird.

Szenario 3

In Szenario 3 werden Leistung und Luftzahl durch ein optimiertes Regelungskonzept konstant gehalten. Luft- und Brenngasvolumenstrom werden bei Änderungen der Gaszusammensetzung angepasst. Diese Regelungsstrategie stellt den besten Fall („best case“) dar. In der Praxis erfolgt die Regelung der Leistung durch die Messung der anliegenden Gasbeschaffenheit. Es kann zum Beispiel der Heizwert gemessen werden, womit die Leistung bestimmt wird. Alternativ kann auch die Gaszusammensetzung mit einem Gaschromatographen ermittelt werden. Die Regelung der Luftzahl erfolgt entweder über eine Messung des Rest-O₂-Gehalts im Abgas oder ebenfalls anhand der Gasbeschaffenheitsmessung.

Rechnungen zeigen, dass aufgrund der fehlenden Brennstoffregelung in den Szenarien 1 und 2 deutlich weniger Brennerleistung im Schmelzaggregat bereitgestellt wird. Durch die fehlende Luftregelung wird in Szenario 1 außerdem die Luftzahl signifikant angehoben.

Tabelle 7.3: Brennerleistung und Luftzahl im Regelbetrieb und in Szenario 1

	Erdgas	20 Vol.-% H ₂	50 Vol.-% H ₂
Brennerleistung [MW]	30,675	26,600	20,489
Luftzahl [-]	1,102	1,285	1,719

Daraus können erhebliche Betriebsstörungen resultieren, da die notwendigen Schmelzleistungen nicht erreicht werden. In Szenario 3 bleiben die Grundvoraussetzungen (konstante Luftzahl und konstante Leistung) erhalten. Einzig der Einfluss von Wasserstoff auf die Verbrennung (Ofenraumtemperatur, Konzentrationen am Austritt, Flammenlänge) muss untersucht werden.

Temperaturverteilungen

Beim Glasschmelzen muss die Temperatur im Ofen ein bestimmtes Niveau (hier: ca. 1.500 °C) erreichen, damit der Schmelzprozess einsetzt. In **Abbildung 7.2** ist die Temperaturverteilung entlang der Brennerachse (untere Darstellungen) und auf Höhe der Brenner (obere Reihe) dargestellt.

Im Bereich des Doghouse wird das Glasgemenge im kalten Zustand in die Wanne zugegeben. Aufgrund des hohen Temperaturgradienten ist die Wärmeübertragung in diesem Bereich besonders hoch. Entsprechend liegt die Ofentemperatur bei ca. 1.000 bis 1.200 °C. Abgesehen von dieser Zone beträgt die Temperatur der Ofenatmosphäre etwa 1.500 °C. Anhand der Strahlen mit den hohen Temperaturspitzen (1.600 – 2.000 °C) können die langen Flammen erahnt werden, die typischerweise durch eine Underport-Feuerung realisiert sind, damit eine gleichmäßige Wärmeübertragung durch die Strahlung auf das gesamte Glasbad erreicht wird. Zu erkennen ist, dass bei Zumischung von Wasserstoff bis 50 Vol.-% durch die Anpassung von Leistung und Luftzahl die Temperaturen im Ofen näherungsweise gleichbleiben.

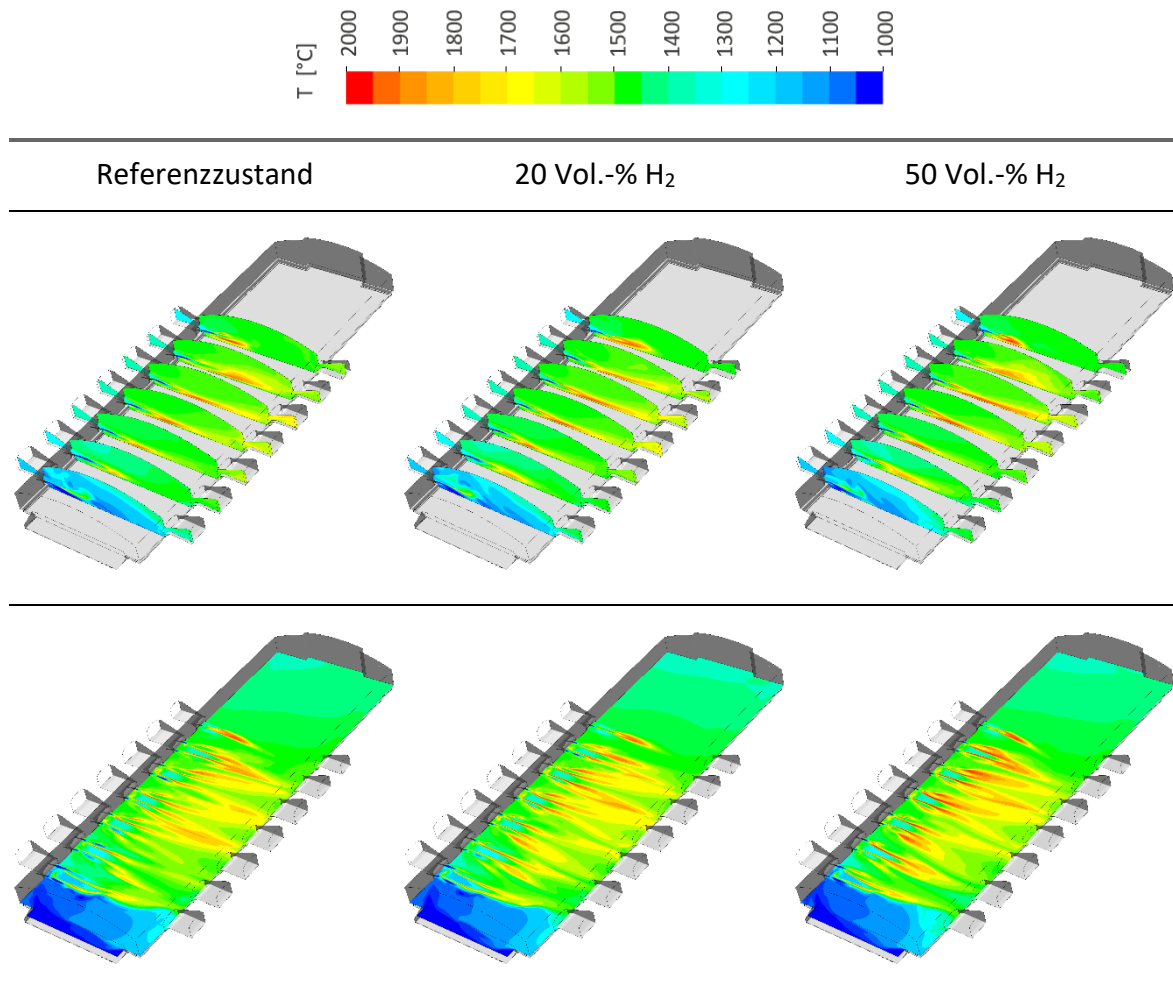


Abbildung 7.2: Temperaturverteilungen im Ofen (Quelle: GWI)

CO- Verteilungen

Neben der Temperaturverteilung spielt die CO-Konzentration, siehe **Abbildung 7.3**, eine wichtige Rolle zur Beurteilung der Verbrennung. Bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen wie Erdgas entsteht zunächst CO, das anschließend weiter zu CO₂ oxidiert. Die CO-Konzentration kann deshalb als Indikator zur Bewertung des Ausbrandes herangezogen werden. Obwohl jeder Port einzeln betrachtet, überstöchiometrisch auf die gleiche Luftzahl eingestellt ist, sind Unterschiede von Port zu Port erkennbar. Grund dafür ist die turbulente Strömung im Ofen, die **Abbildung 7.4** verdeutlicht. Die Massenströme, die über einen Port zugeführt werden, strömen nicht zwangsläufig vollständig über den gegenüberliegenden Austritt heraus, sondern verschieben sich. Daraus resultieren verschiedene O₂- und CO-Konzentrationen am Austritt. Durch eine eingestellte Luftzahl von etwa 1,10 werden O₂-freie Zonen im Bereich der Verbrennung vermieden, die zu einer unvollständigen Verbrennung führen könnten.

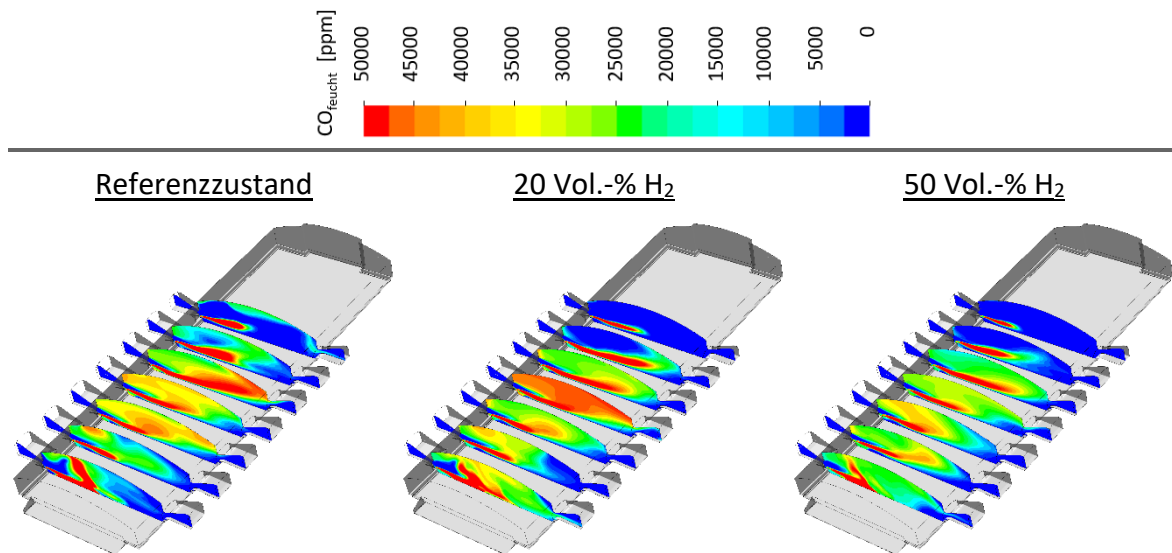


Abbildung 7.3 CO-Verteilung im Ofen (feucht) (Quelle: GWI)

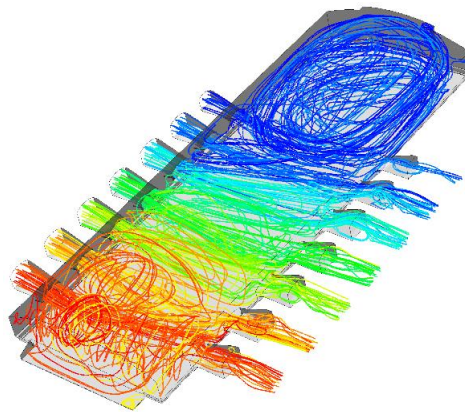


Abbildung 7.4: Stromlinien in der Glasschmelzwanne (eingefärbt mit der Partikel ID), (Quelle: GWI)

Geschwindigkeiten über dem Glasbad

Ein Blick auf **Abbildung 7.5** zeigt, dass bei der Zumischung von Wasserstoff keine größeren Geschwindigkeitsänderungen über dem Glasbad zu erwarten sind, die eine Aufwirbelung der Glasschmelze und damit ein Verschmutzen der Regeneratoren oder ein Ausdampfen von Gemengebestandteilen verursachen könnten.

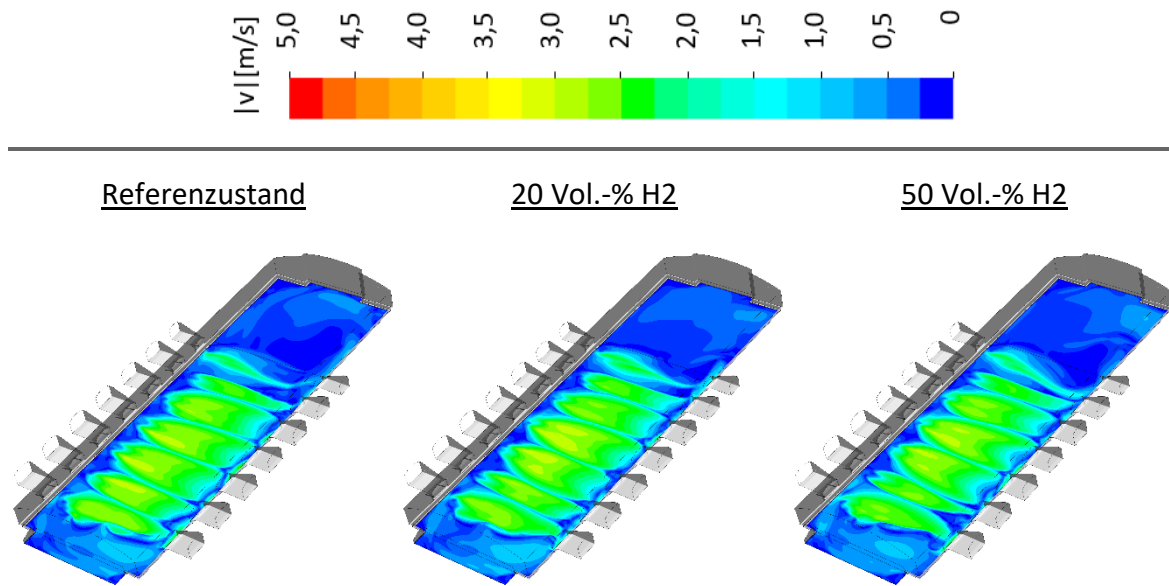


Abbildung 7.5 Geschwindigkeitsverteilung oberhalb vom Glasbad (Quelle: GWI)

Wärmeeintrag in das Glasbad

Zielgröße im Ofen ist der Wärmeeintrag in das Glasbad. Die Ergebnisse (**Abbildung 7.6**) zeigen, dass bei H₂-Zumischung bis zu 50 Vol.-% ungefähr die gleichen Schmelzleistungen wie im Referenzzustand erreicht werden können, wenn Brennerleistung und Luftzahl bei H₂-Zumischung durch eine entsprechende Regelung konstant gehalten werden. Ein Grund für die kleineren Schwankungen ist die mit der vorgewärmten Luft zugeführte thermische Leistung. Das Verhältnis des energetischen Luftmengenbedarfs Δ ist abhängig vom Mindestluftbedarf L_{\min} des Regel- und Alternativbrennstoffs sowie deren volumetrischen Heizwerten H .

$$\Delta = 1 - \frac{H_{\text{Regelbrennstoff}} \cdot L_{\min, \text{Alternativbrennstoff}}}{H_{\text{Alternativbrennstoff}} \cdot L_{\min, \text{Regelbrennstoff}}} \quad \text{Gl. 7.1}$$

Beträgt die Luftvorwärmtemperatur ca. 1.200 °C werden bei einem Wechsel von Erdgas zu Wasserstoff etwa 16,67 % weniger Luftvorwärmleistung zugeführt. Bezogen auf die gesamte in den Ofen eingebrachte thermische Leistung (Brennstoffleistung + Luftvorwärmleistung) sind das etwa 2 % weniger Leistung, die im Ofen zur Verfügung stehen. Dieser Zusammenhang ist in **Abbildung 7.7** gezeigt.

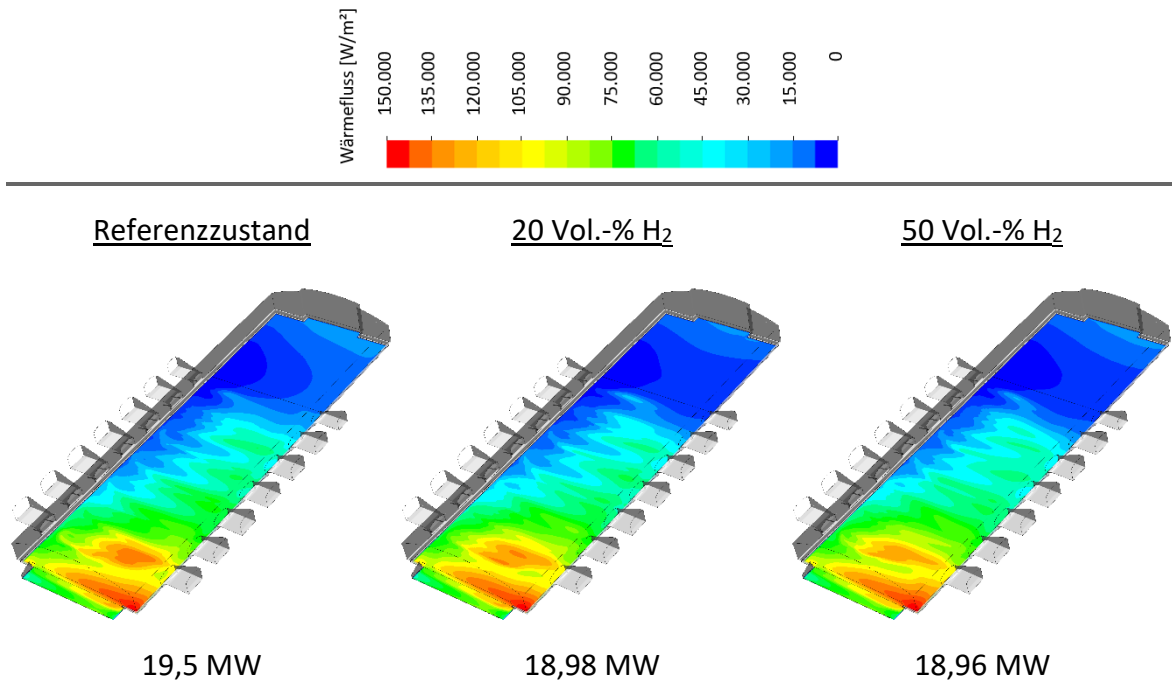


Abbildung 7.6: Verteilung der Wärmestromdichte auf dem Glasbad (Quelle: GWI)

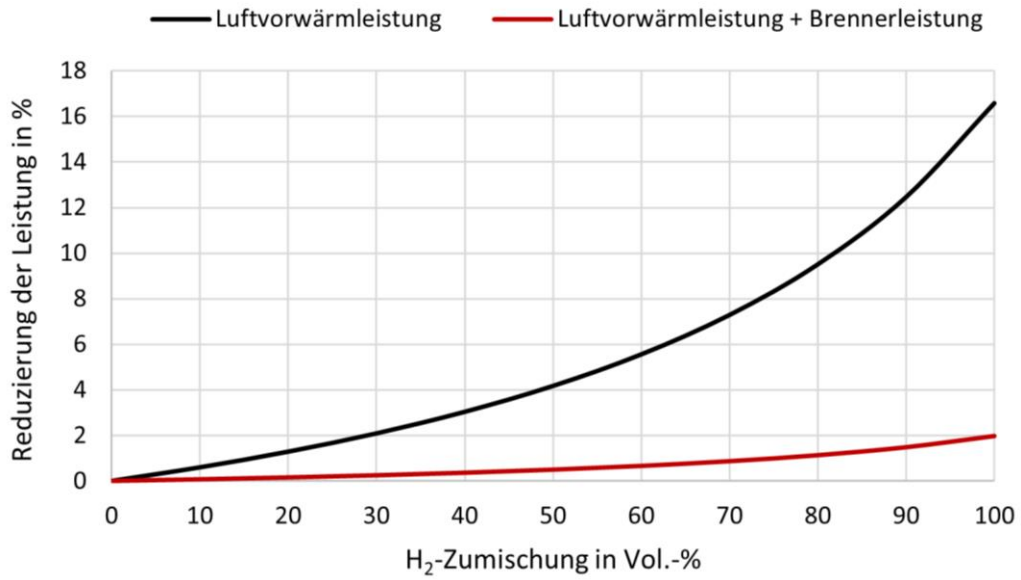


Abbildung 7.7: Reduzierung der zugeführten Gesamtleistung in einer regenerativen Glasschmelzwanne (Quelle: GWI)

8 Potenzialanalyse zur Wasserstoffnutzung in der Glasindustrie mittels standortbasierter GIS-Analyse für den Standort NRW

Im Zuge der Energiewende nimmt die Sektorenkopplung immer mehr an Bedeutung zu und wird in der Zukunft voraussichtlich eine zentrale Rolle in der Energieversorgung einnehmen [18]. Die Power-to-Gas Technologie steht hierbei im Fokus, denn sie ermöglicht den Einsatz von erneuerbarem Strom (EE-Strom) zur Wasserstoffproduktion. Wasserstoff kann gespeichert und je nach Bedarf zu einem späteren Zeitpunkt z. B. zur Erzeugung von Prozesswärme in Thermoprozessanlagen verfeuert werden. Die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Sektorenkopplung ist der Ausbau von erneuerbaren Energien (EE). Charakteristisch für EE ist insbesondere die fluktuierende Erzeugungsintensität von Windkraft (WKA)- und Solaranlagen (SA), aufgrund von veränderlichen Wetterverhältnissen. Einerseits entstehen sogenannte Peak-Zeiten, in denen besonders günstige Wetterbedingungen herrschen und das EE-Stromangebot deutlich über dem aktuellen Strombedarf liegt (Überschussstrom). Andererseits gibt es aber auch Wetterbedingungen und Tageszeiten, wo nicht ausreichend EE-Strom produziert werden kann.

Im Rahmen dieser Analyse wurde mittels einer standortbasierten GIS-Analyse (GIS = Geoinformationssystem) das Potenzial zur Erzeugung von Wasserstoff mit EE-Strom, der innerhalb von 10 km bzw. 20 km vom jeweiligen Glasproduktionsstandort mit WKA oder SA generiert werden kann, bestimmt.

Hierzu wurden einige Vereinfachungen angenommen. Zunächst soll nicht nur Überschussstrom, im Sinne der Sektorenkopplung, sondern der gesamte lokal verfügbare EE-Strom der Erzeugung von Wasserstoff dienen. Weiterhin wird das Vorhandensein eines Elektrolyseurs und Wasserstoffreservoirs in unmittelbarer Nähe des Glaswannenbetreibers vorausgesetzt. Letzteres ermöglicht die Speicherung von Wasserstoff zur Peak-Zeiten, ungünstige meteorologische Bedingungen und Tageszeiten können kompensiert werden. Im ersten Schritt wurden die Adressen der Glasproduktionsanlagen in NRW in geeignete Geoinformationskoordinaten überführt und in ein GIS-Tool eingepflegt. Neben dem Standort können beliebig weitere Daten wie z.B. produzierte Glasmenge (Tonnage/Tag), der Erdgasverbrauch in den einzelnen Prozessschritten entlang der Glasproduktionskette usw. in der GIS-Datenbank hinterlegt und bei Bedarf einer Analyse abgefragt werden. Die Daten für WKA und SA in NRW sind aus dem von der Bundesnetzagentur geführten Marktstammdatenregister (MaStR) übernommen und in GIS implementiert worden. Das Marktstammdatenregister ist ein umfassendes behördliches Register für den Strom- und Gasmarkt. In MaStR werden alle Marktakteure, aber auch Anlagen zur regenerativen und konventionellen Strom- und Gaserzeugung sowie industrielle Verbrauchsanlagen im Strom- und Gasbereich erfasst [19].

Die potenziellen WKA werden mittels einer so genannten Bufferanalyse mit einem Radius von 10 km und 20 km lokalisiert. Hierzu wird ein Kreis mit einem 10 bzw. 20 km großen Radius um jeden Standort der Glasherstellung angezeichnet. Danach werden verschiedene Informationen (Anzahl der Anlagen, Nennleistung, etc.) von Standorten, die innerhalb des Kreises liegen, abgefragt, gespeichert und exportiert. Anschließend erfolgen die Bearbeitung und Analyse der Datenmenge.

Insgesamt wurden 4 Szenarien betrachtet. Der Wasserstoff sollte in Szenario 1 und 2 mit Strom aus Windenergie (Windstrom) und in Szenario 3 und 4 mit Strom aus Sonnenenergie hergestellt werden.

Die erzeugten Wasserstoffenergiemengen Q_{H_2} sind abhängig von der gesamten Nennleistung der Windkraftanlagen P_{Nenn} , deren Volllaststundenzahl t_V sowie dem Wirkungsgrad des Elektrolyseurs $\eta_{\text{Elektrolyseur}}$.

$$Q_{H_2} = P_{\text{Nenn}} \cdot t_V \cdot \eta_{\text{Elektrolyseur}} \text{ in [GWh/a].} \quad \text{Gl. 8.1}$$

Der energetische Substitutionsgrad $\delta_{\text{energetisch}}$ wird wie folgt berechnet:

$$\delta_{\text{energetisch}} = \frac{Q_{H_2}}{Q_{\text{Erdgas}}}. \quad \text{Gl. 8.2}$$

Der Zusammenhang zwischen dem energetischen und dem volumetrischen Substitutionsgrad $\delta_{\text{volumetrisch}}$ bei H_2 -Zumischung in Methan ist in **Abbildung 8.1** Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. gezeigt. Bei der Erstellung der Graphik wurde anstelle von Erdgas reines Methan angenommen, da der Methananteil im Erdgas meist über 90 Vol.% beträgt. Es sei erwähnt, dass der energetische Substitutionsgrad gleichzeitig auch dem CO_2 -Reduktionspotenzial pro Einheit freigesetzter Wärme entspricht.

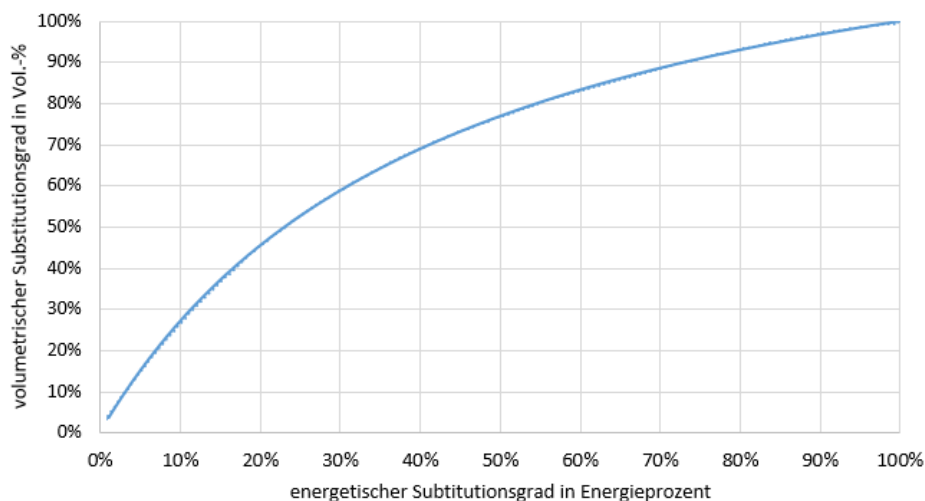


Abbildung 8.1: Zusammenhang zwischen energetischen und volumetrischen Substitutionsgrad (Quelle: GWI)

8.1 Lokales Wasserstoffherzeugungspotenzial mit Strom aus Windenergie

Das Vorgehen wurde bereits in der Kapiteleinleitung erläutert. Im Stammdatenregister der Bundesnetzagentur sind die Nennleistungen der WKA hinterlegt. Die Berechnung der produzierten Windstrommenge in NRW erfolgt durch die Multiplikation der Nennleistung mit der Volllaststundenzahl der Anlage. Auf Binnenland ist die Volllaststundenzahl von WKA mit 1.800 h/a beziffert [20]. Ein Elektrolyseur weist typischerweise ein Wirkungsgrad von 0,7 auf [21].

In **Abbildung 8.2** und **Abbildung 8.3** sind die erstellten GIS-Karten gezeigt. Visualisiert sind der Standort des Betreibers und die Windenergieanlagen. Es sei angemerkt, dass einige Betreiber mehrere Glasproduktionsanlagen am gleichen Standort besitzen. In der Karte ist das Umfeld visualisiert, auf dem sich WKA mit weniger als 10 km bzw. 20 km Abstand vom Glasstandort befinden.

Die verfügbaren Daten sind sehr ausführlich und die Auswertung ist weitaus detaillierter, aus Datenschutzgründen sind wir aber verpflichtet so diskret wie möglich mit den Daten umzugehen. Daher wird im Rahmen dieser Auswertung auf die Benennung der Unternehmen sowie auf die Angabe von Energiemengen und Leistungen in Tabellen, Graphiken oder im Text verzichtet. Stattdessen werden die Unternehmen als Betreiber 1, Betreiber 2, Betreiber 3, etc. bezeichnet.

Auffällig ist, dass im Raum Paderborn besonders viele und in der Region bei Köln kaum WKA stehen (Stand 2020). Die Anzahl der WKA in einem Radius von 10 und 20 km vom Standort der Betreiber von Glasschmelzproduktionsanlagen ist in **Tabelle 8.1** angegeben.

Tabelle 8.1: Anzahl der Windkraftanlagen bis zu 10 und 20 km Entfernung vom Glasproduktionsstandort

Betreiber	Anzahl WKA (R = 10 km) [-]	Anzahl WKA (R = 20 km) [-]	Änderung [-]
Betreiber 1	18	62	3,4
Betreiber 2	7	45	6,4
Betreiber 3	1	20	20,0
Betreiber 4	2	25	12,5
Betreiber 5	159	579	3,6
Betreiber 6	1	7	7,0
Betreiber 7	31	181	5,8
Betreiber 8	45	174	3,9
Betreiber 9	17	58	3,4

Das Substitutionspotenzial von fossilen Energiemengen durch den Einsatz von grünem Wasserstoff, das mit lokal verfügbaren Kapazitäten von WKA erzeugt wird, ist in **Abbildung 8.4** dargestellt. **Abbildung 8.5** zeigt die Änderung bezüglich der Wasserstofferzeugungskapazitäten an, die resultiert, wenn das Umfeld, in dem alle WKA ausschließlich den Elektrolyseur mit Strom versorgen sollen, von 10 auf 20 km erweitert wird.

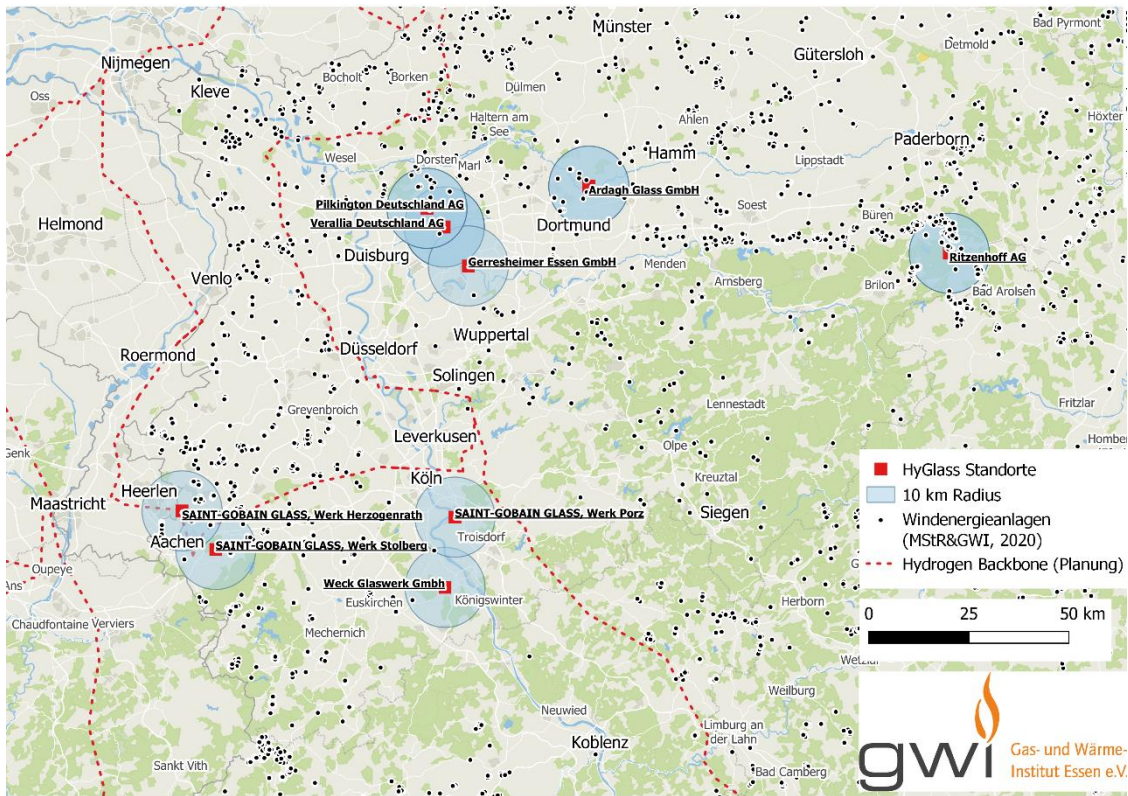


Abbildung 8.2: GIS-Karte - Windstrompotenzial im Umkreis von 10 km einer Glasproduktionsanlage (NRW) (Quelle: GWI)

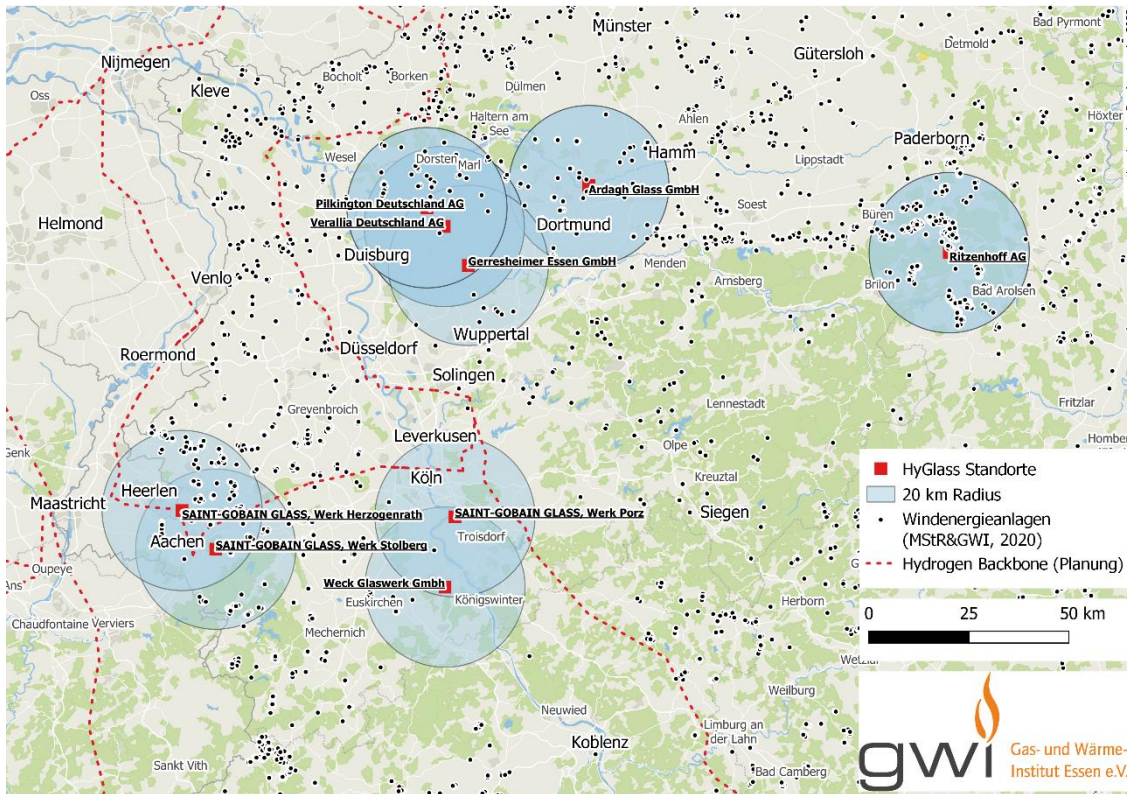


Abbildung 8.3: GIS-Karte - Windstrompotenzial im Umkreis von 20 km einer Glasproduktionsanlage (NRW) (Quelle: GWI)

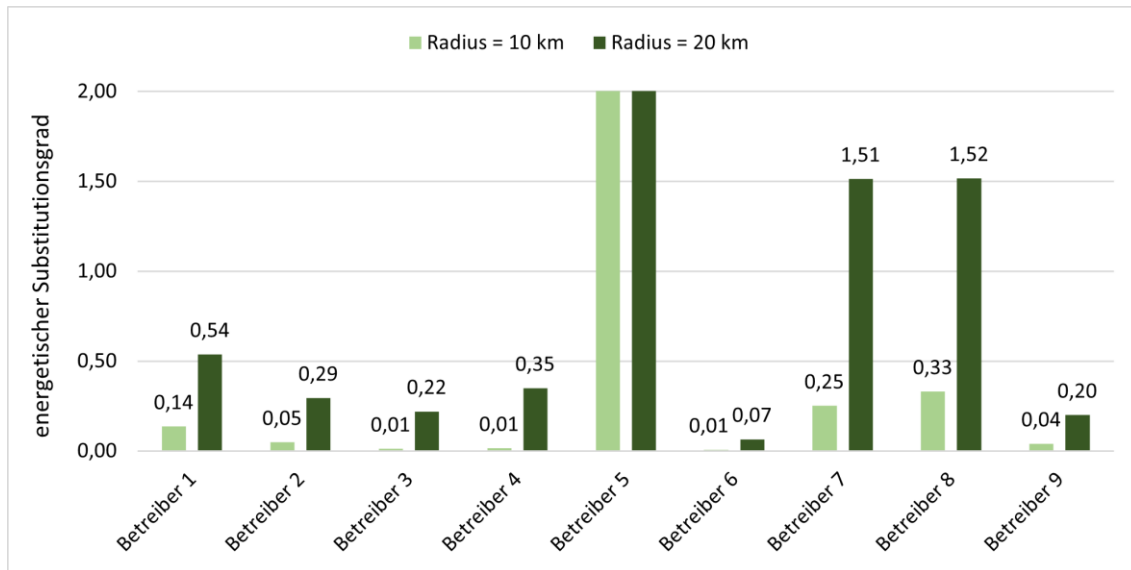


Abbildung 8.4: H₂-Erzeugungspotenzials bei Verwendung des Windstroms im Umkreis von 10 und 20 km vom Glasherstellungsstandort (Quelle: GWI)

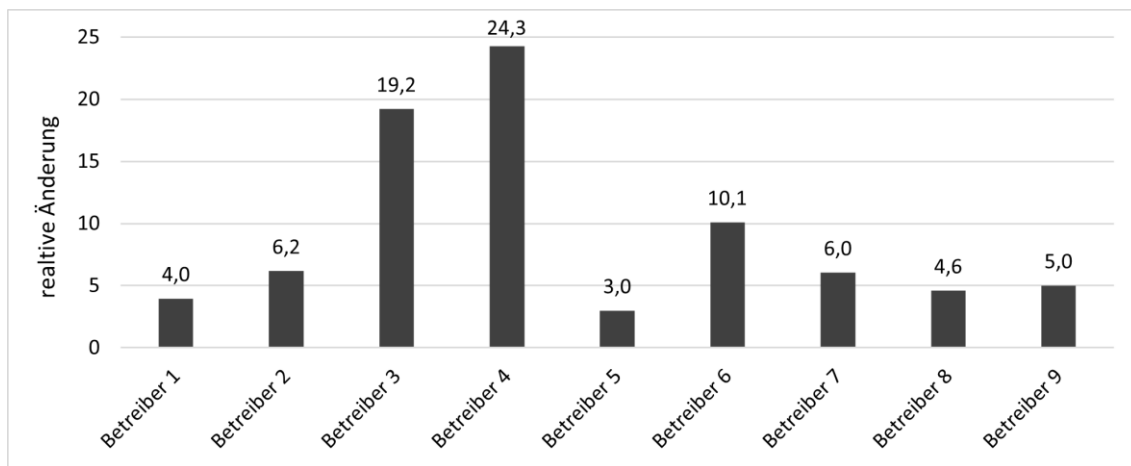


Abbildung 8.5: Relative Änderung [-] des lokal verfügbarem H₂-Erzeugungspotenzials mit Windstrom (Quelle: GWI)

Es ist festzustellen, dass auch bei Annahme, den gesamten Windstrom zur Erzeugung von Wasserstoff einzusetzen, die WKA-Kapazitäten im Bereich von 10 km nicht ausreichen, um den Energiebedarf durch Wasserstoff vollständig zu decken (vgl. **Abbildung 8.4**). Lediglich der Betreiber 5 kann theoretisch seinen Erdgasbedarf durch lokale Wasserstofferzeugung kompensieren. Die Summe, der dort installierten Nennleistung, bietet darüber hinaus Potenzial, nicht nur die Glashmelzwanne, sondern den gesamten Glasherstellungsprozess durch den Einsatz von grünem Wasserstoff zu dekarbonisieren. Der Betreiber 7 kann theoretisch etwa 25 % und der Betreiber 8 sogar ca. 33 % der fossilen Energiemengen ersetzen. Es sei darauf hingewiesen, dass beide Standorte eine Schnittmenge bezüglich der WKA aufweisen und der ermittelte Deckungsgrad entweder für den einen oder den anderen Standort gilt. Für die Standorte in Lünen, Essen, Bonn, Köln und Gladbeck ist das Windstromangebot innerhalb von 10 km nicht ausreichend, um signifikante Wasserstoffmengen zu produzieren.

Die Situation ist aussichtsreicher, wenn, wie in **Abbildung 8.3** dargestellt, die WKA bis zu einer

Entfernung von 20 km zur Erzeugung von Wasserstoff dienen sollen. Dies ermöglicht einen ausreichenden Wasserstofferzeugungspotenzial zur Dekarbonisierung der Anlage von Betreiber 7 oder Betreiber 8. Die Betreiber 1 und 4 haben die Möglichkeit ca. 54 bzw. 35 % der fossilen Energiemengen, die in Glasschmelzwannen eingesetzt werden, durch den Wasserstoffeinsatz zu substituieren.

Eine Sensitivitätsanalyse zeigt, bei Vergrößerung des Radius von 10 auf 20 km steigt der EE-Strom und damit das Wasserstofferzeugungspotenzial um ein Vielfaches an (vgl. **Abbildung 8.5**).

8.2 Lokales Wasserstofferzeugungspotenzial mit Strom aus Solarenergie

In dieser Ausarbeitung ist das Potenzial berechnet, Wasserstoff in unmittelbarer Nähe einer Glasproduktionsanlage durch die Nutzung von Solarstrom zu erzeugen. Das Vorgehen wurde bereits in der Kapiteleinleitung erläutert. Aufgrund der Volllaststunden von Solar-Freiflächen-Anlagen von etwa 980 h/a [22] wurde angenommen, dass ausschließlich SA mit einer Kapazität von mehr als 100 kW installierter Leistung Strommengen für die Wasserstofferzeugung bereitstellen können. Im Stammdatenregister der Bundesnetzagentur sind die Nennleistungen der SA hinterlegt. Für den Elektrolyseprozess wurde der Wirkungsgrad von 0,7 angesetzt (analog zu Kapitel 8.1).

Das Vorgehen ist analog zu Kapitel 8.1. In **Abbildung 8.6** und **Abbildung 8.7** sind die GIS-Karten abgebildet. Zu sehen sind der Standort des Betreibers und SA mit einer Kapazität größer als 100 kW. In der Karte ist das Umfeld visualisiert, auf dem SA (< 100 kW) bis zu 10 km bzw. 20 km Entfernung vom Glasstandort aufgestellt sind.

Auch hier der Hinweis: Die verfügbaren Daten sind sehr ausführlich und die Auswertung ist weitestgehend detaillierter, aus Datenschutzgründen sind wir aber verpflichtet so diskret wie möglich mit den Daten umzugehen. Daher wird im Rahmen dieser Auswertung auf die Benennung der Unternehmen sowie auf die Angabe von Energiemengen und Leistungen in Tabellen, Graphiken oder im Text verzichtet. Stattdessen werden die Unternehmen als Betreiber 1, Betreiber 2, Betreiber 3, etc. bezeichnet.

Die Standortdaten der SA-Anlagen sind von 2019, da aktuellere Daten zum Zeitpunkt der GIS-Analyse noch nicht im GIS-Tool implementiert waren. Die Karte vermittelt einen ersten Eindruck über die Menge der im Jahr 2019 aufgestellten SA. Die Anzahl der SA (< 100 kW) bis zu einer Entfernung von 10 und 20 km vom Standort der Betreiber von Glasschmelzproduktionsanlagen ist in **Tabelle 8.2** angegeben.

Als Orientierung bezüglich der lokal verfügbaren Solarkapazitäten sei erwähnt, dass 2019 in Deutschland insgesamt etwa 48,9 GW [23] und 2020 insgesamt ca. 53,8 GW installiert waren. [24]

Tabelle 8.2: Anzahl der Solaranlagen bis zu 10 und 20 km Entfernung vom Glasproduktionsstandort

Betreiber	Anzahl SA (R = 10 km) [-]	Anzahl SA (R = 20 km) [-]	Änderung [-]
Betreiber 1	69	250	3,6
Betreiber 2	92	272	3,0
Betreiber 3	56	246	4,4
Betreiber 4	47	195	4,1
Betreiber 5	32	118	3,7
Betreiber 6	45	208	4,6
Betreiber 7	43	120	2,8
Betreiber 8	37	125	3,4
Betreiber 9	80	269	3,4

Das Substitutionspotenzial von fossilen Energiemengen durch den Einsatz von grünem Wasserstoff, das mit lokal verfügbaren Kapazitäten von SA erzeugt wird, ist in **Abbildung 8.8** dargestellt. **Abbildung 8.9** zeigt die Änderung bezüglich der Wasserstofferzeugungskapazitäten an, die resultiert, wenn das Umfeld, in dem die SA ausschließlich den Elektrolyseur mit Strom versorgen sollen, von 10 auf 20 km erweitert wird.

Die Ergebnisse zeigen ein energetisches Substitutionspotenzial von Erdgas durch Wasserstoff im einstelligen Prozentbereich, vorausgesetzt die SA im Umkreis von 10 km bedienen ausschließlich den Elektrolyseur mit Strom. Mehr Potenzial wäre verfügbar, wenn die Solarstrommengen bis zu einer Entfernung von 20 km die Wasserstoffproduktion fördern würden. Betreiber 5 kann theoretisch ca. 47 % seiner fossilen Energiemengen durch Wasserstoff ersetzen. Die Betreiber 1, 3 und 4 können immerhin 25 bis 30 % ihrer fossilen Energiemengen durch Wasserstoff substituieren.

Die Sensitivitätsanalyse macht deutlich, dass bei Vergrößerung des Radius von 10 auf 20 km die Solarstrommengen und damit das Wasserstofferzeugungspotenzial um vielfaches angehoben wird (vgl. **Abbildung 8.9**). Trotz dieser signifikanten Erhöhung, als Folge der Radiuserweiterung von 10 auf 20 km, stellen die SA im Vergleich zu WKA deutlich weniger Stromerzeugungspotenzial zur Verfügung (vgl. **Abbildung 8.10**).

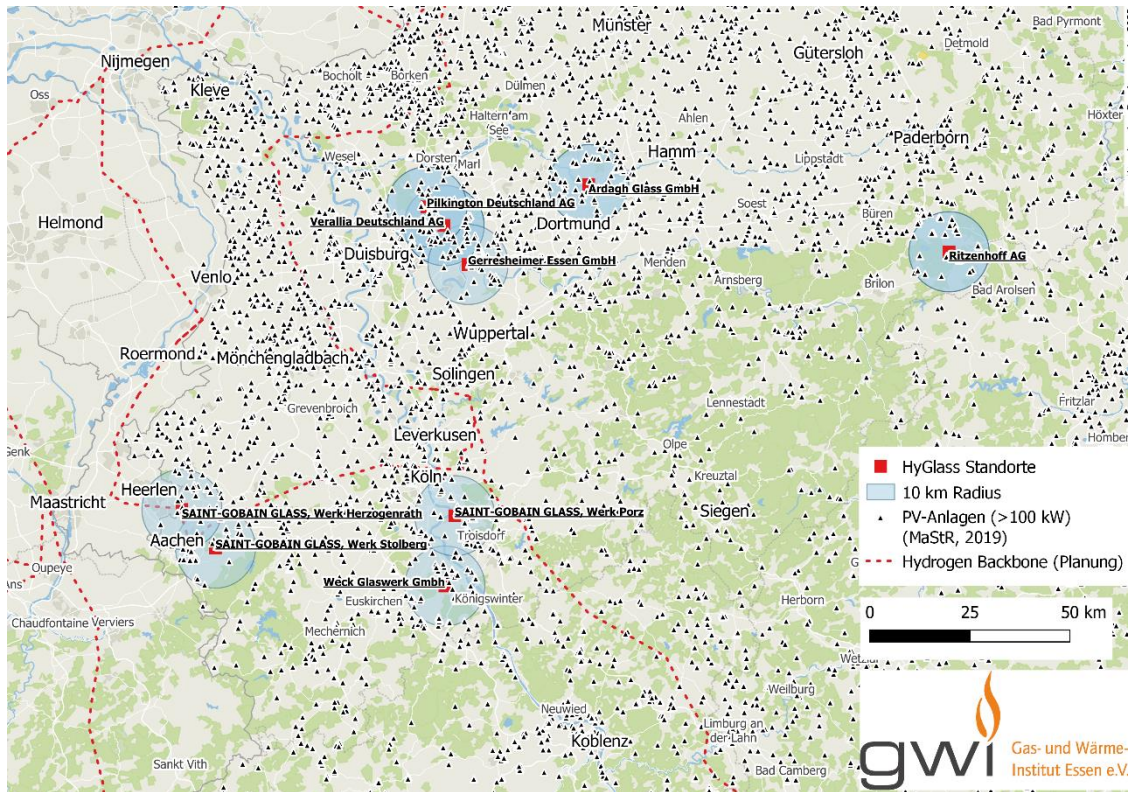


Abbildung 8.6: GIS-Karte - Solarstrompotenzial im Umkreis von 10 km einer Glasproduktionsanlage (NRW) (Quelle: GWI)

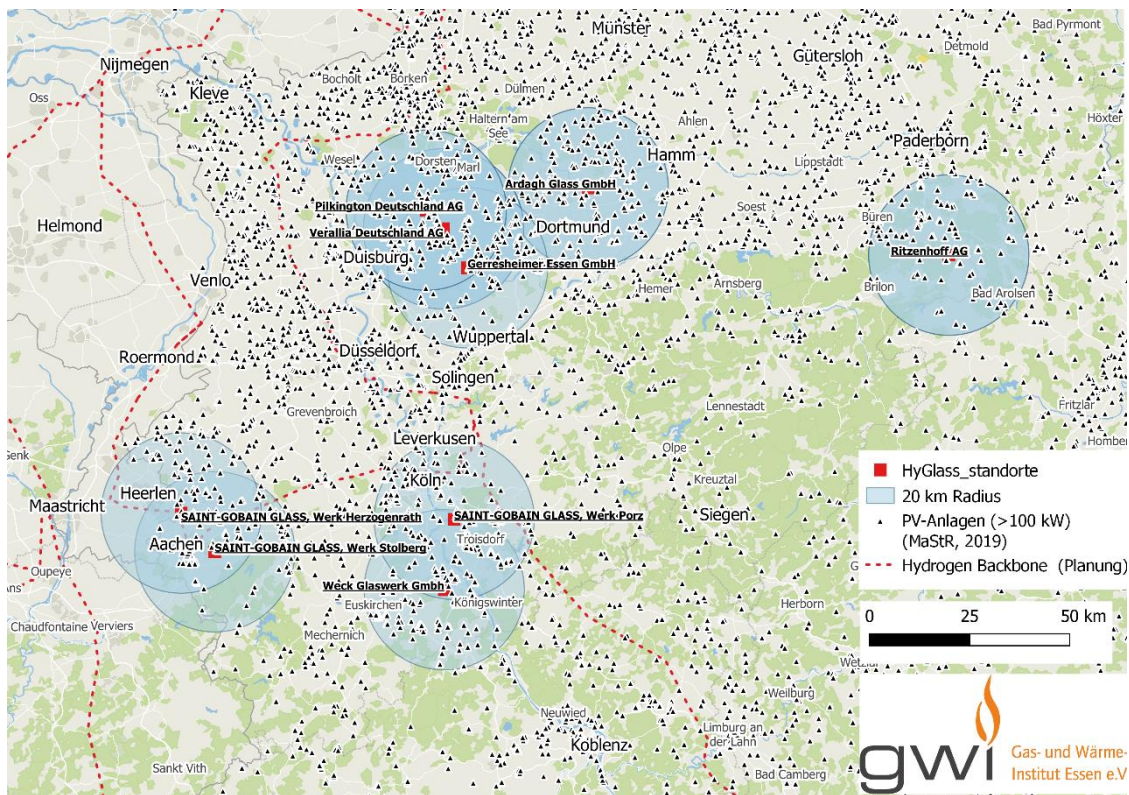


Abbildung 8.7: GIS-Karte - Solarstrompotenzial im Umkreis von 20 km einer Glasproduktionsanlage (NRW) (Quelle: GWI)

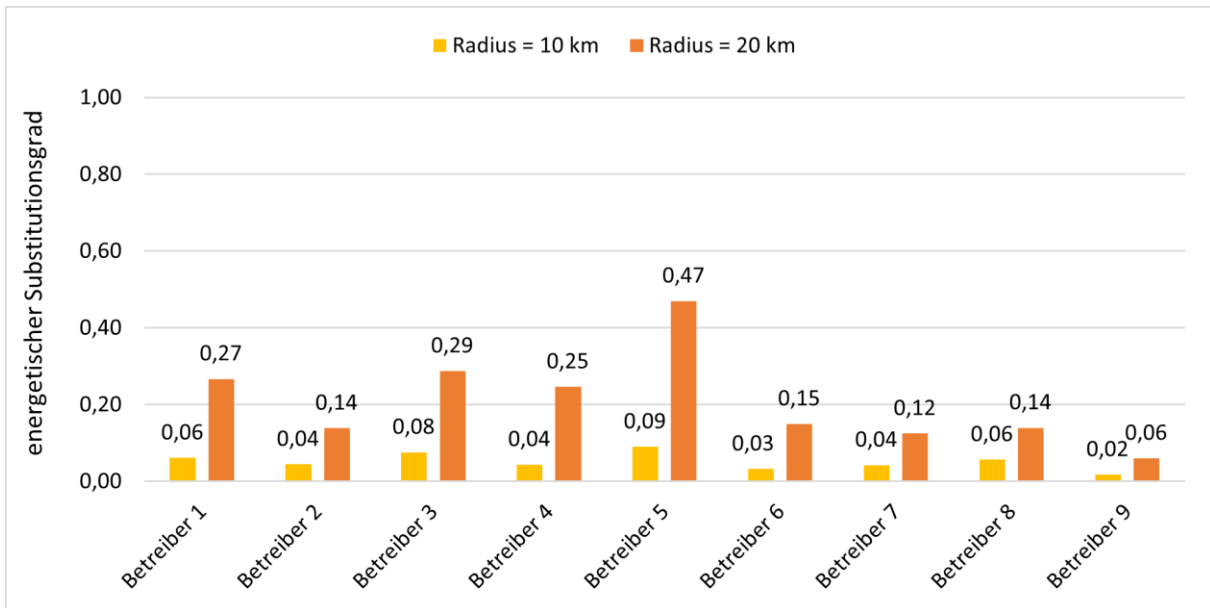


Abbildung 8.8: H₂-Erzeugungspotenzials bei Verwendung von Sonnenenergie im Umkreis (Quelle: GWI)

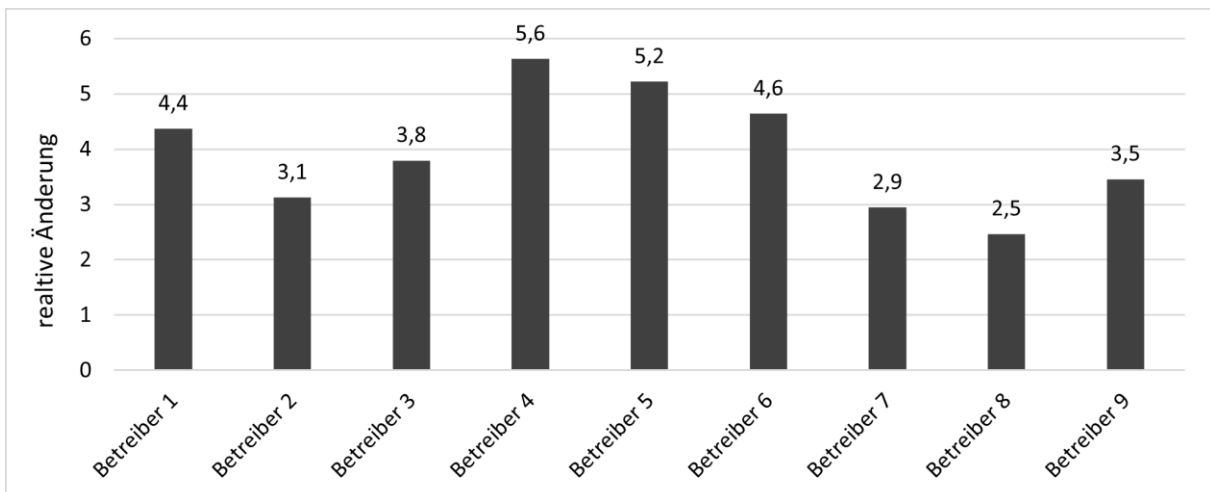


Abbildung 8.9: Änderung [-] des lokal verfügbarem H₂-Erzeugungspotenzials mit Solarstrom (Quelle: GWI)

Vergleich von Stromerzeugungskapazitäten von WKA und SA (< 100 kW)

Abbildung 8.10 vergleicht das Stromerzeugungspotenzial von WKA und SA (> 100 kW) in einem bestimmten Radius vom jeweiligen Glasproduktionsstandort. Das Wind-Solarstrom-Verhältnis ist abhängig vom Standort und dem betrachteten Umfeld. Bei Vergrößerung des Radius ändert sich auch das Verhältnis. Hier gibt es keinen Zusammenhang – die Änderungen sind sehr unterschiedlich ausgeprägt. Festzuhalten ist, dass am Standort von Betreiber 2 und 6 aber auch am Standort von Betreiber 4 (R = 10 km) das Solarstromangebot über dem Windstromangebot liegt. In allen anderen Standorten ist das Windstromangebot höher und das unabhängig vom Betrachtungsradius. In diesem Zusammenhang fallen besonders die Standorte vom Betreiber 5, 7 und 8, wo das Windstromangebot deutlich höher ausfällt, auf. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei der Berechnung der Stromerzeugungskapazitäten für die Vollaststundenzahl von WKA 1.800 h/a und für SA 980 h/a angenommen wurden (vgl. Kapitel 8).

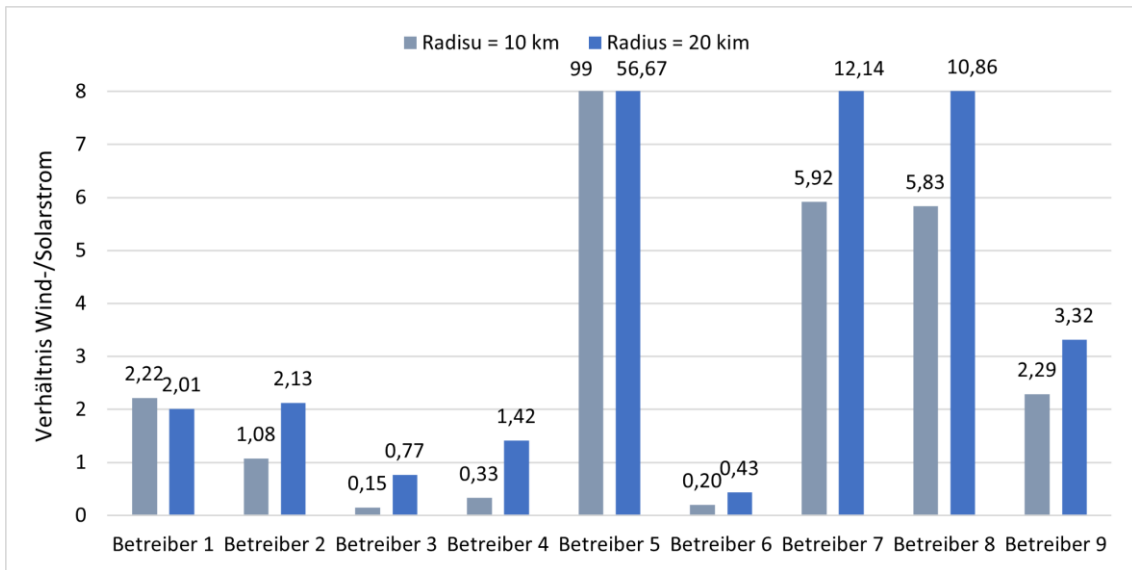


Abbildung 8.10: Verhältnis von Solar- zu Windstrompotenzial im Bereich von 10 und 20 km um die Glasstandorte in NRW (Quelle: GWI)

9 Zusammenfassung und Handlungsempfehlungen

In diesem Projekt wurden die Einsatzmöglichkeiten von Wasserstoff-Erdgas-Gemischen sowie von reinem Wasserstoff in regenerativen Glasschmelzwannen untersucht. Hier wurden mehrere verschiedene Aspekte betrachtet. Zum einen wurden durch eine enge Zusammenarbeit mit Betreibern von Glasschmelzwannen in NRW die Herausforderungen, wie Logistik und Verfügbarkeit von Wasserstoff, aber auch die technische Machbarkeit beim Einsatz von Wasserstoff in den verschiedenen Prozessen entlang der Glasherstellungskette erörtert. In diesem Zusammenhang wurde eine standortbasierte Potenzialanalyse zur Herstellung von Wasserstoff mit Wind- und Solarstrom am Glasproduktionsstandort durchgeführt. Zum anderen lag der Fokus darin, die Auswirkungen von Wasserstoff sowohl auf die Verbrennung als auch auf die Glasqualität zu analysieren.

Im Wesentlichen wird Erdgas zur Bereitstellung von thermischer Schmelzleistung in der Glasschmelzwanne eingesetzt. Lediglich ein Bruchteil davon wird in Feeder verwendet. Im Kühl-ofen hingegen ist der Erdgasbedarf noch ein ganzes Stück geringer. Aufgrund der geringen Leistungsdichten im Kühl-ofen, besteht hier nach Aussagen der Betreiber die Möglichkeit in Zukunft diese Anlagen zu elektrifizieren, anstatt Erdgas durch Wasserstoff zu substituieren. Anders sieht die Situation im Feeder und in den regenerativen Glasschmelzwannen aus, wo die Leistungsdichten deutlich höher sind. So ist es zum Beispiel technisch sehr aufwändig bis fast unmöglich Glasschmelzwannen der Größenordnung > 200 Tagestonnen vollständig zu elektrifizieren. Es gibt zwar bereits elektrifizierte Glasschmelzwannen, die aber vielfach kleiner dimensioniert sind, da nur so die Leistungsdichten technisch erreicht werden können. Zur Realisierung der gewünschten Tonnagen, die in regenerativen Glasschmelzwannen umgesetzt werden, müssten viele kleine elektrische Wannen gebaut werden. Eine Möglichkeit, die aus Sicht der Betreiber als sehr unwahrscheinlich beschrieben wird. Deutlich bessere Aussichten hat der Einsatz von Wasserstoff, auch wenn derzeit noch die Verfügbarkeit von Wasserstoff nur geringfügig vorhanden ist. In dem Fall werden in Zukunft voraussichtlich die Versorgungssicherheit, also der Aufbau einer Wasserstoffinfrastruktur, an Bedeutung gewinnen. Die Option Wasserstoff lokal mit grünem Strom zu erzeugen, hat ergeben, dass die verfügbaren Stromerzeugungskapazitäten im Umkreis von 20 km vom jeweiligen Standort in vielen Fällen nicht zur Herstellung der notwendigen Wasserstoffmengen ausreichen, selbst dann, wenn angenommen wird, dass die erneuerbaren Leistungskapazitäten ausschließlich zur Wasserstoffproduktion verwerten werden können. Der Einsatz von Wasserstoff in der Glasindustrie ist trotz dieser Hürden die Option, die derzeit favorisiert wird (vgl. Kapitel 4.2 und Kapitel 4.3).

Sowohl die experimentellen als auch die mittels CFD generierten Ergebnisse haben gezeigt, dass bei Wasserstoffzumischung in Erdgas bis hin zum Einsatz von reinem Wasserstoff die Brennerleistung und die Luftzahl durch ein geeignetes Regelungskonzept konstant zu halten sind, damit die Ofenraumtemperatur und dadurch der annähernd gleiche Wärmestrom in die Schmelze erhalten bleiben (vgl. Kapitel 5.2, Kapitel 5.3 und Kapitel 7.3).

An dieser Stelle sei erwähnt, dass bei Zumischung von Wasserstoff in regenerativen Glasschmelzwannen weniger Wärmeleistung mittels der Vorwärmflucht in das System eingetragen

wird, da sich der Heizwert von Brennstoff und der Mindestluftbedarf ändern. Um dies zu kompensieren, muss die Brennerleistung leicht angehoben werden. (vgl. **Abbildung 7.7**). Insgesamt gibt es aus der Sicht der Verbrennung wenig Bedenken bezüglich des Einsatzes von Wasserstoff in regenerativen Glasschmelzwannen. Verbrennungstechnisch stellen einzig die, aufgrund der höheren lokal auftretenden Temperaturen, erhöhten Stickoxidemissionen eine Herausforderung dar, da die adiabate Verbrennungstemperatur von Wasserstoff höher als die von Methan ist. Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass z. B. durch den Einsatz einer Regellanze die NO_x -Bildung beeinflussbar ist (vgl. Kapitel 5.2). Erfahrungen am GWI haben außerdem gezeigt, dass durch den Brenneranstellwinkel die Mischungsintensität von Brennstoff und Luft und damit lokal die Temperaturspitzen und letztendlich die NO_x -Bildung durchaus beeinflusst werden kann.

Neben den Auswirkungen von Wasserstoff auf die Verbrennung spielt der Einfluss von Wasserstoff auf die Gasqualität eine zentrale Rolle. Grundsätzlich deuten die Ergebnisse auf einen Einfluss von der sich ändernden Ofenraumatmosfera auf die Glasverfärbung hin. Allerdings ist kein einfacher Zusammenhang mit dem Zumischungsgrad des Wasserstoffs in die Brenngasmischung eindeutig nachweisbar. Es gibt lediglich Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen Glasqualität/Glasfärbung, Glasmenge und der Wasserstoffzumischung. So zeigen die Ergebnisse, dass bei Wasserstoffzumischung der Einfluss auf die Glasverfärbung durch Anpassung der Glasmenge vermieden werden kann. Das hat zur Folge, dass sich die Wasserstoffzumischungsrate nicht permanent ändern darf, da eine kontinuierliche Anpassung der Glasmenge nicht möglich ist (vgl. Kapitel 6). Um die Auswirkungen von Wasserstoff auf die Glasqualität genauer zu verstehen, sind weitere vertiefende Untersuchungen und Analysen notwendig.

10 Erfolgte Veröffentlichungen/Verwertung

Das Projekt und erste Ergebnisse wurden auf folgenden Tagungen/Messen/Konferenzen, auf Webseiten und in folgenden Zeitschriften vorgestellt und veröffentlicht:

1. Projektsteckbrief: [https://www.gwi-essen.de/fileadmin/dateien/pdf/Forschung/Steckbriefe Ifd. Projekte/Jahr 2020/Projektsteckbrief HyGlass aktuell.pdf](https://www.gwi-essen.de/fileadmin/dateien/pdf/Forschung/Steckbriefe%20Ifd.%20Projekte/Jahr%202020/Projektsteckbrief%20HyGlass%20aktuell.pdf)
2. Vortrag: Leicher, J.: „Klimafreundliche Prozesswärme durch Wasserstoff in der Glasindustrie - Das Projekt “HyGlass”, 3. Aachener Ofenbau-Kolloquium am 07.10.2021, Aachen, Online, S. 87–94. Verfügbar unter: https://www.aotk.rwth-aachen.de/files/aotk2021/pdf/AOTK2021_Do-G-14_Leicher.pdf
3. Vortrag: Leicher, J., Giese A., Islami, B., Görner, K., Overath, J.: „HyGlass - Hydrogen utilization as a decarbonization measure for the glass industry“, gehalten auf der Glass International Virtual Event „Hydrogen in Glass Manufacturing“, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.glass-international.com/hydrogen-in-glass-manufacturing/about-the-event>
4. Vortrag: Leicher, J., Giese, A., Overath, J.: „Hydrogen utilization in the glass industry as a pathway to decarbonization - Investigation of the impact on glass manufacturing and analysis of potentials in NRW“, gehalten auf der Glass International Webinar „Furnaces in Glassmaking“, Webinar, 2020.
5. Vortrag: Leicher, J., Giese A., Overath, J., „The HyGlass Project: Decarbonising the Glass Industry with Hydrogen“, *Glass International*, Nr. October, 2020.
6. Vortrag: Leicher, J.: „Grüner Wasserstoff als Brennstoff für die Glasindustrie“, gehalten auf der Energiewende Industrie, Online Workshop, 2021.
7. Leicher, J., Islami, B., Giese, A., Görner, K., Overath, J.: „Wasserstoff in der Glasindustrie: HyGlass – Prozesswärme für industrielle Anwendungen“, *HZwei - Das Magazin für Wasserstoff und Brennstoffzellen*, Nr. 04/Okttober, S. 38–40, 2021.

Weiterhin sind folgende Veröffentlichungen geplant:

- Abschlussbericht auf den Webseiten der Forschungspartner

- Veröffentlichung und Vorstellung auf der INFUB 2022, Albufeira, Portugal
Leicher, J.: „Investigations into the use of natural gas /hydrogen blends and hydrogen for decarbonization in the glass industry“

- Veröffentlichung und Vorstellung auf der IFRF TOTeM48, Paris, Frankreich
Leicher, J.: „Hydrogen for industrial decarbonisation“

- Veröffentlichung und Vorstellung auf der ICG Berlin
Fleischmann, B.; Dünert, F.; Löber, N.: “The influence of hydrogen combustion on the glass colour of industrial batches”

Veröffentlichung und Vorstellung auf der ICG Berlin

Leicher, J.; Islami, B.; Giese, A.; Görner, K.; Overath, J.: Decarbonizing process heat in the glass industry with hydrogen and hydrogen/natural gas blends

- Beitrag in den Zeitschriften Prozesswärme, heat processing und stahl 2022

11 Literaturverzeichnis

- [1] Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland 1990 - 2017, Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen (AGEB), Berlin, 2018.
- [2] Fleischmann, B.: „Flexible use of (renewable/regenerative) electric power when melting container glass“ gehalten auf der GlassTrend-Seminar „How to face the technological challenges of the Paris climate agreement?“, Marktheidenfeld, Würzburg, 2018.
- [3] Jahresbericht 2020, https://www.bvglas.de/media/Facts_and_figures_Jahresberichte/Jahresbericht_BVGLas_2020.pdf, Bundesverband Glas e.V.
- [4] Schwotzer, C.; Kaiser, F.; Rehfeldt, M.; Pfeifer, H.: „Dekarbonisierung von Prozesswärme: Technisches Potential in der Metall- und Mineralindustrie“, Aachen, 2021.
- [5] <https://www.hornglass.com/de/produkte/schmelzwannen-und-ausruestung/u-flammenwannen>, Horn Glass Industries AG, [Zugriff am 15 November 2021].
- [6] <https://www.hornglass.com/de/produkte/schmelzwannen-und-ausruestung/oxyfuel-schmelzwannen>, Horn Glass Industries AG, [Zugriff am 15 November 2021].
- [7] Tabellen zu den umweltökonomischen Gesamtrechnungen, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 2017.
- [8] gwi-Arbeitsblätter, Gas- und Wärme-Institut Essen e.V (Hrsg.), Vulkan-Verlag GmbH, Essen, 2012.
- [9] Duffy, J. A.: "Bonding, Energy Levels and Bands in Inorganic Solids", New York: Longman Scientific & Technical, 1990.
- [10] Bamford, C. R.: "Colour Generation and Control in Glass", Amsterdam, Elsevier, 1977.
- [11] Müller-Simon, H.: "Entfärbung weißer Gläser mit Selen", Offenbach, Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e.V., 2013.
- [12] Lind, J.: Diplomarbeit von Jochen Lind, angefertigt bei der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt/M., 1996.

- [13] Cozzi, F.; Coghe, A.: „Behavior of hydrogen-enriched non-premixed swirled natural gas flames“, International Journal of Hydrogen Energy, 2006.
- [14] Skalla, C.: "Gemischbildung und Verbrennung von Wasserstoff/Methan-Gemischen in Pkw-Anwendungen", Technische Universität Graz, 2011.
- [15] Beerkens, R.: „Sulphur chemistry and sulphate fining and foaming of glass melts“, Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, Bd. 1, Nr. 41-52, 2007.
- [16] Beerkens, R.: „Sulphate decomposition and sulfur chemistry in glass melting processes“, Glass Technol., Bd. 2, Nr. 39-46, 2005.
- [17] Nowakowski, T.: „Untersuchung der Auswirkung von Wasserstoff-Zumischung ins Erdgasnetz auf industrielle Feuerungsprozesse in thermoprozesstechnischen Anlagen“, Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., Abschlussbericht, Essen, 2017.
- [18] Integration erneuerbarer Energien durch Sektorkopplung: Analyse zu technischen Sektorkopplungsoptionen, Umweltbundesamt, Abschlussbericht, März 2019.
- [19] <https://www.marktstammdatenregister.de/MaStR/>, Bundesnetzagentur, [Zugriff am 15 März 2022].
- [20] Kost, C.; Shammugam, Sh.; Fluri, V.; Peper, D.; Memar, A. D., Schlegl, T.: „Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien“, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Juni 2021.
- [21] Milanzi, S.; Spiller, C.; Grosse, B.; Hermann, L.; Kochems, J.; Müller-Kirchenbauer, J.: „Technischer Stand und Flexibilität des Power-to-Gas-Verfahrens“, Technische Universität Berlin, Working Paper Energie und Ressourcen, Stand: 29 August 2018.
- [22] Wirth, H.: „Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland, Fraunhofer ISE“, Download von www.pv-fakten.de, Fassung vom 04.02.2022.
- [23] Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, September 2021.
- [24] Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen, Bundesnetzagentur, Monitoringbericht 2021, Seite 65, Bonn, 2021.