

Schlussbericht vom 31.12.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21745 N

Thema

Wasserstoffzumischung ins Erdgas als Chance zur Minderung der brennstoffbedingten CO₂-Emissionen und Auswirkung auf den Glasherstellungsprozess (H₂-Glas)

Berichtszeitraum

01.04.2021 bis 30.06.2023

Forschungsvereinigung

Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., Hafenstr. 101, 45356 Essen

Forschungseinrichtung(en)

1. Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., Hafenstr. 101, 45356 Essen
2. Hüttentechnische Vereinigung der deutschen Glasindustrie e. V., Siemensstr. 45, 63071 Offenbach

Gefördert durch:

1 Zusammenfassung

Zur Erreichung der Klimaziele der Europäischen Union ist es notwendig, den Einsatz fossiler Brennstoffe deutlich zu reduzieren. Glasproduktionsanlagen in Deutschland decken ca. 74 % ihres Energiebedarfs von 68 PJ durch die Verbrennung von Erdgas. Die dabei verursachten CO₂-Emissionen sind genauestens bekannt, da alle Glasproduktionsanlagen im Emissionshandel registriert sind. Im Jahr 2018 hat die Glasindustrie etwa 4,2 Millionen Tonnen CO₂ in Deutschland emittiert - davon ungefähr 3,2 Millionen Tonnen energie- und 1,0 Million Tonnen rohstoffbedingte CO₂-Emissionen (Scope 1) [1].

Glas besteht aus natürlichen und naturidentischen Rohstoffen wie Sand, Soda, Kalk, Dolomit und Feldspat, die nahezu alle in Deutschland gewonnen bzw. hergestellt werden. Glas wird in einem kontinuierlichen Hochtemperaturprozess bis zu 1.650 °C in sog. Glasschmelzwannen, die aus Stahl und Feuerfestmaterial aufgebaut sind, geschmolzen. Glasschmelzwannen werden rund um die Uhr über eine Laufzeit von 10 - 15 (20) Jahren quasi ohne Unterbrechung kontinuierlich betrieben. Die Versorgungssicherheit mit Brennstoffen und Strom zur Bereitstellung der Prozesswärme ist deshalb ein existenzielles Thema für die Glasindustrie, da eine Unterbrechung der Energieversorgung nicht nur zu Produktionsausfällen, sondern zu schwerwiegenden physischen Schäden an der Anlage führen können. Eine vielversprechende Strategie zur Reduktion der CO₂-Emissionen besteht in der Verbrennung von Erdgas-Wasserstoff-Gemischen oder reinem Wasserstoff (H₂) entlang der gesamten Glasherstellungskette. Dies betrifft insbesondere die Glasschmelzwanne und die Feeder, da sie für den weitaus größten Anteil an CO₂-Emissionen verantwortlich sind.

Ein Wechsel des Brennstoffs gestaltet sich jedoch komplex, da Erdgas-H₂-Gemische bzw. Wasserstoff unterschiedliche thermochemische Eigenschaften aufweisen, deren Auswirkungen auf die Verbrennung sowie auf die Glasqualität nicht vollständig erforscht sind.

Im vorliegenden Forschungsprojekt liegt der Fokus auf der Analyse der Auswirkungen von Erdgas-H₂-Gemischen in Oxy-Fuel-Anwendungen, d. h. bei der Verbrennung mit annähernd reinem Sauerstoff als Oxidator. Neben den Effekten auf die Glasqualität werden auch die Auswirkungen auf die Verbrennung in Oxy-Fuel-Glasschmelzwannen analysiert. Darüber hinaus wird im Rahmen des Projekts der Einfluss von Wasserstoff auf die Verbrennung im Feeder, wo typischerweise Vormischbrenner zum Einsatz kommen, untersucht. Ein weiterer Aspekt, der analysiert wird, betrifft die Luftvorwärmung in regenerativen Glasschmelzwannen. Hintergrund ist, dass bei Einsatz von Wasserstoff Veränderungen in der Abgaszusammensetzung und -menge auftreten, was die Wärmeübertragung im Regenerator beeinflusst.

Die Ergebnisse zeigen, welche Auswirkungen bei der Verwendung von H₂-reichen Erdgasen bzw. Wasserstoff auf Verbrennung und Produktqualität in Oxy-Fuel-Glasschmelzwannen, bei der Verbrennung im Feeder sowie bei der Wärmeübertragung im Regenerator zu erwarten sind.

Die Ziele des Forschungsvorhabens wurden erreicht.

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Im Zuge der Energiewende gilt es, den Verbrauch fossiler Brennstoffe zu reduzieren und vermehrt erneuerbare Energien zu nutzen, um die verschiedenen Verbrauchssektoren wie Verkehr, Industrie und Haushalt zunehmend zu dekarbonisieren. Dies spiegelt sich auch im deutschen Stromnetz wider. In den vergangenen Jahren war stets eine Zunahme erneuerbarer Energien zu verzeichnen – im Jahr 2022 betrug der Anteil erneuerbarer Energien an der gesamten Bruttostromerzeugung 44,0 %. Der Anteil erneuerbarer Energien setzt sich zu großen Teilen aus Windkraft, Photovoltaik und Biomasse zusammen [2]. Im Gegensatz zu konventionellen Energieträgern ist Strom aus Wind- und Sonnenenergie nur schwer planbar und unterliegt großen Fluktuationen [3]. Im deutschen Stromnetz entsteht dadurch ein starkes Ungleichgewicht zwischen Stromangebot und -nachfrage, da eine Anpassung der Stromerzeugung an den Verbrauch zunehmend schwieriger wird [4], [5]. Eine Möglichkeit zur Speicherung von grünem Überschussstrom kann durch die Sektorenkopplung zwischen der Elektrizitäts-, Gas- und Wärmeversorgung erreicht werden. Dazu wird in Zeiten hoher Stromerzeugung und geringem Verbrauch aus überschüssigem „grünem“ Strom, wie z. B. Wind- und Solarenergie, durch ein Elektrolyseverfahren Wasserstoff erzeugt. Innerhalb verschiedener Forschungsvorhaben werden bereits Untersuchungen zur technischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit hinsichtlich der Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse sowie der Rückverstromung durchgeführt [6], [7], [8]. Die Einspeisung von Wasserstoff ins Erdgasnetz stellt eine Möglichkeit dar, Wasserstoff über die bestehende Gasinfrastruktur in großen Mengen zu speichern. Der Wasserstoff kann zum einen direkt in das Erdgasnetz eingespeist oder vorher zu synthetischem Methan weiterverarbeitet werden. Die Herstellung von synthetischem Methan ist jedoch mit einem großen energetischen Aufwand verbunden, weshalb die direkte Einspeisung von Wasserstoff oft als wirtschaftlicher angesehen wird [9]. Eine zunehmende Einspeisung von Wasserstoff bedeutet jedoch auch eine Änderung und steigende Fluktuation der lokalen Gasbeschaffenheiten im deutschen Erdgasnetz. Für den industriellen Sektor hat dies zur Folge, dass sich Anlagenbetreiber auf höhere und ggfs. schwankende Anteile an Wasserstoff im Erdgasnetz einstellen müssen. Speziell in der Glasindustrie kann dies große Auswirkungen auf die Thermoprozessanlagen des Glasherstellungsprozesses haben, da effizienzsteigernde Maßnahmen wie die Oxidatorvorwärmung, Sauerstoffverbrennung und eine Anlagenfahrweise mit sehr geringerem Oxidatorüberschuss Stand der Technik sind und diese Technologien vor dem Hintergrund hoher Produktqualitätsanforderungen und strenger Schadstoffgrenzwerte einer strikten Regelung bedürfen. Durch die Zumischung von Wasserstoff ins Erdgas ändern sich jedoch die Eigenschaften des Brenngases mit steigendem Zumischungsgrad. Industrielle Thermoprozesse sind oft auf die Verwendung von Erdgas ausgelegt, welches direkt aus dem öffentlichen Gasnetz bezogen wird. Industrielle Betriebserfahrungen zeigen, dass viele verfahrenstechnische Prozesse empfindlich auf Veränderungen in der Brenngaszusammensetzung reagieren. Dies ist auch bei ähnlichen Heizwerten und Wobbe-Indices der Fall. In mehreren Forschungsvorhaben am Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. konnte gezeigt werden, dass bei Schwankungen der Erdgasbeschaffenheit innerhalb der im deutschen Gasnetz zulässigen Grenzen für Wobbe-Index, Brennwert und relativer Dichte mit erheblichen Auswirkungen hinsichtlich der Effizienz, Produktqualität und Emissionen zu rechnen ist [10], [11]. Es ist wahrscheinlich, dass fluktuierende Wasserstoffanteile im Erdgas ähnliche Auswirkungen haben werden. Erfahrungen [12] belegen zudem, dass Gasqualitäten sich im Netz kaum vermischen, sodass der Endverbraucher eine Veränderung der Gasbeschaffenheit direkt erfährt. Daher gilt es zu klären, welche Auswirkungen Brenngase mit höherem H₂-Anteil auf die Thermoprozesse und deren Produkte haben.

3 Glasindustrie

3.1 Glasherstellungsprozess

Mit rund 400 Branchenbetrieben zur Herstellung von Behälterglas, Flachglas, Gebrauchs- und Spezialglas, Glasfasern sowie Glasbearbeitung und -veredelung ist Deutschland innerhalb der Europäischen Union Marktführer im Bereich der Glasproduktion. Insgesamt wurden im Jahr 2022 etwa 7,8 Mio. Tonnen Glas hergestellt. Davon sind ungefähr 55 % Hohlglas und 28 % Flachglas. Der Rest sind Glasfasern, Gebrauchs- und Spezialglas sowie Mineralwolle. [13]

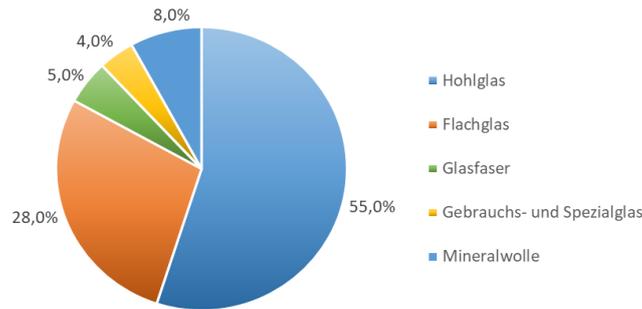


Abbildung 1: Produktion von verschiedenen Glasarten [13]

Für die Glasherstellung werden, vor allem abhängig von der zu produzierenden Glasmenge und der Glasart, verschiedene Glasschmelzwannen genutzt. Bei Kapazitäten von über 500 tpd werden Querbrennerwannen mit regenerativer Luftvorwärmung bevorzugt. Deutlich seltener sind Querbrennerwannen mit der weniger effizienten rekuperativen Luftvorwärmung ausgestattet. Für Kapazitäten zwischen 100 und 500 tpd werden sogenannte regenerative U-Flammenwannen eingesetzt. Anstelle von konventionellen Glasschmelzwannen, können die erforderlichen Ofentemperaturen auch durch den Einsatz von Oxy-Fuel-Glasschmelzwannen erreicht werden. Vollelektrische Schmelzöfen hingegen sind technisch-wirtschaftlich nur im kleineren Maßstab realisierbar, weshalb sie nur bei geringeren Produktionsmengen bis ca. 210 tpd in Betracht kommen.

Obwohl die Gläser unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und verschiedene Wannentypen zum Einsatz kommen, ist der Herstellungsprozess bis hin zur Fertigstellung im Wesentlichen ähnlich.

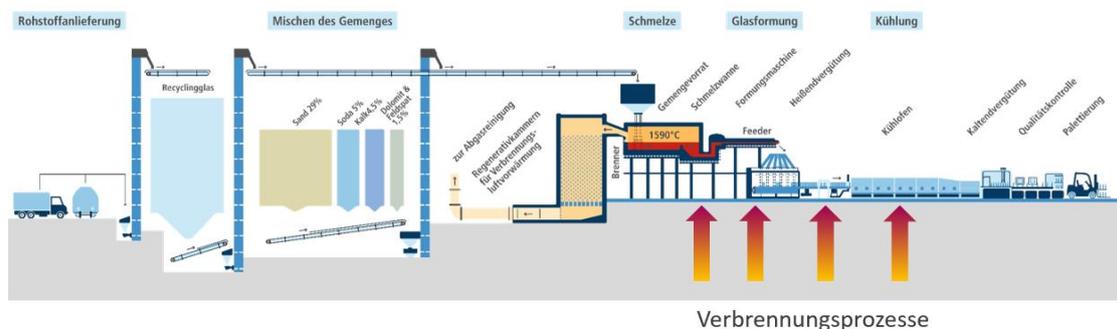


Abbildung 2: Prozesskette der Behälterglas-Herstellung mit den Besonderheiten und Aufgaben der verbrennungsbasierten Prozessschritte (Quelle: BV Glas)

Der Produktionsablauf beginnt mit der Lieferung der Rohstoffe. Im nächsten Schritt werden verschiedene Rohstoffkomponenten wie Sand, Soda, Kalk, Dolomit, Feldspat und Recycling-Glas in einem bestimmten Verhältnis gemischt. Diese Charge wird über das sogenannte Doghouse in die

Glasschmelzwanne gegeben, wo das Glas bei Temperaturen zwischen 1.400 und 1.600 °C geschmolzen wird. Für die Wärmeerzeugung wird in der Regel Erdgas über dem Glasbad verbrannt. Am Wanneneintritt verläuft der Schmelzprozess aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit des Gemenges langsamer. Im hinteren Bereich der Glasschmelzwanne wird das Schmelzgut vollständig homogenisiert und von Blasen befreit. Der Schmelzvorgang ist der energieintensivste Prozessschritt während der Herstellung und kann, je nach Glasart und Verbrennungsverfahren, bis zu 85 % des gesamten Erdgasbedarfs ausmachen und ist damit für den Großteil der anfallenden CO₂-Emissionen verantwortlich. Anschließend wird das geschmolzene Glas einem Feeder zugeführt, um es auf die erforderliche Temperatur einzustellen und die Schmelze thermisch zu homogenisieren. Dadurch erhält die Glasschmelze die gewünschte Viskosität, um im Folgeprozess in die gewünschte Form für das jeweilige Produkt gebracht zu werden. Im Feeder wird in der Regel ebenfalls Erdgas zur Bereitstellung der notwendigen thermischen Energie verbrannt. Hierzu werden viele kleine Vormischbrenner eingesetzt. Zur Vermeidung von Produktschäden werden nach der Formgebung im letzten Produktionsschritt thermische Spannungen im Glas durch gezielte Kühlung im Kühllofen sukzessive abgebaut. Abschließend erfolgen eine umfassende Qualitätskontrolle sowie die Palettierung und Verpackung der Glasprodukte. Dieser grundlegende Ablauf ist für nahezu alle Glasprodukte weitgehend identisch. Die Unterschiede liegen hauptsächlich in der Chargen-Zusammensetzung, die später die Art und die Eigenschaften des Glases bestimmt, sowie in den Verfahren zur Formgebung und Veredelung. Zum Beispiel wird bei der Herstellung von Behälterglas ein Feeder (Schmelzofen) in Kombination mit einer Formgebungsmaschine (IS-Maschine) verwendet, um Getränkeflaschen und Verpackungsgläser (z. B. für Nahrungsmittel) herzustellen. Bei der Herstellung von Flachglas hingegen erfolgt die Formgebung durch ein so genanntes „Floatbad“. Bei der Herstellung von Wirtschaftsglas (Trinkgläser, etc.) wird als Formgebungsmaschine meist eine sogenannte Rundläufermaschine verwendet.

3.2 Glasherstellungsprozess und Stand der Technik

Die industrielle Produktion von Glas ist ein äußerst energieintensiver Prozess, der je nach Art und Qualität des Glases Prozesstemperaturen von über 1.600 °C erfordert. Die hierfür erforderlichen Flammentemperaturen sind noch weitaus höher. Es existieren diverse Typen von Schmelzwannen, die derart hohe Temperaturen erreichen können. Aktuell repräsentieren Luft-Gas-befeuerte Glasschmelzwannen mit regenerativer Luftvorwärmung sowie Oxy-Fuel-Glasschmelzwannen den technologischen Standard. **Abbildung 3** veranschaulicht eine Glasschmelzwanne mit regenerativer Luftvorwärmung. Regenerative Glasschmelzwannen können entweder, wie im Bild zu sehen, als U-Flammenwanne oder als Querbrennerwanne konzipiert sein. In der Querbrennerwanne sind die Brenner sowie die Abgaskanäle mit Regeneratoranbindung an der Seite einander gegenüberliegend angeordnet. Bei der U-Flammenwanne hingegen werden zwei Brennerhalse zusammen mit jeweils einem Regenerator nebeneinander an der Stirnwand des Ofens positioniert. Die Brenner befinden sich meist unterhalb des Lufteintritts. Diese sogenannte Underport-Feuerung zielt darauf ab, bewusst eine schlechte Mischung von Brenngas und Luft zu erzeugen, was zur Bildung langer, turbulenter Flammen führt. Auf diese Weise wird die Wärmeübertragung in die Schmelze, die im Wesentlichen durch die Strahlung erfolgt, gleichmäßig auf das gesamte Glasbad übertragen. Der Strömungsverlauf der Abgase von Einströmung bis Austritt folgt einem U-förmigen Verlauf, was den Namen der U-Flammenwanne erklärt. Regenerative Anlagen zeichnen sich durch einen alternierenden Befeuerungszyklus aus, der das Aufheizen eines der beiden Regeneratoren ermöglicht. So kann die noch im Abgas enthaltene Enthalpie größtenteils wiedergewonnen werden, was den feuerungstechnischen Wirkungsgrad und damit die Wirtschaftlichkeit der Anlage

erhöht. Nach einer definierten Zeitspanne (üblicherweise 20 – 30 Minuten) wird die Feuerungsrichtung umgekehrt, wobei der aufgeheizte Regenerator die Verbrennungsluft auf bis zu 1.400 °C erhitzt, während der zweite Regenerator durch das heiße Abgas thermisch aufgeladen wird. Die hohen Temperaturen, in Verbindung mit langen Aufenthaltszeiten im Glaswannengewölbe aufgrund geringer Strömungsgeschwindigkeiten, begünstigen allerdings die Bildung von NO_x-Emissionen. Die Glasindustrie zeigt daher großes Interesse daran, die NO_x-Bildung in Glasschmelzwannen durch geeignete Primärmaßnahmen, wie optimierte Primärluftmenge und -verteilung oder Rezirkulation des Abgases, zu reduzieren.

Regenerative Glasschmelzwannen erfordern hohe Investitionskosten, weshalb ihre Rentabilität erst bei Kapazitäten von mehr als 100 tpd erreicht wird. U-Flammenwannen werden oft für die Produktion von Behälterglas mit einer Kapazität von bis über 400 tpd verwendet, während Querbrennerwannen bei höheren Leistungen von über 500 tpd, beispielsweise in der Flachglasproduktion mit einer Kapazität von bis zu etwa 1.000 tpd, zum Einsatz kommen. [14]

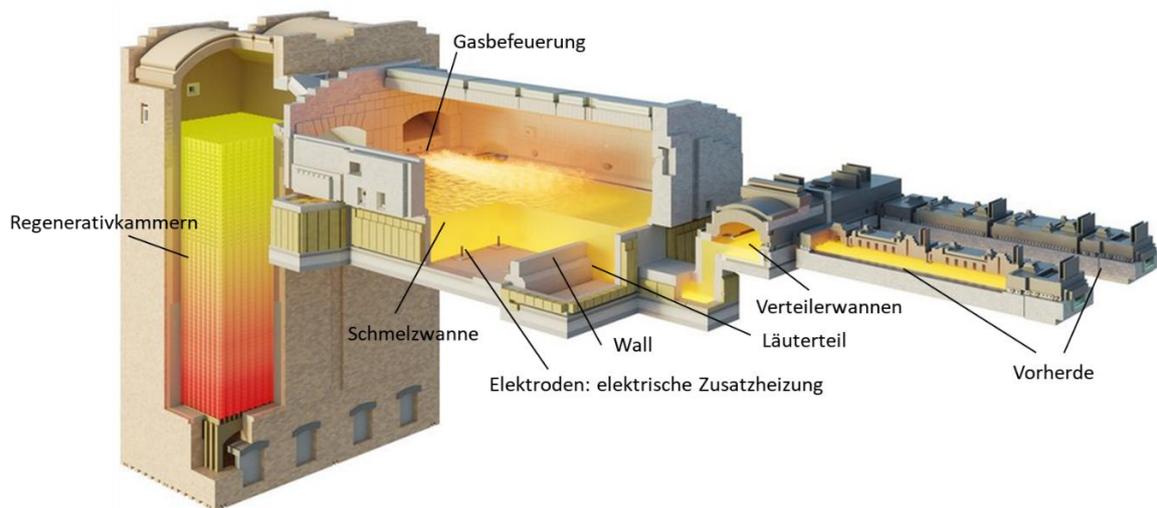


Abbildung 3: Regenerative U-Flammenwanne mit Kühlsektion (Quelle: Horn Glass Industries AG)

Eine Alternative stellen sogenannte Oxy-Fuel-Glasschmelzwannen dar, bei denen reiner Sauerstoff für die Verbrennung von Erdgas zum Einsatz kommt. Diese Wannen verfügen über mehrere Brenner an den Seitenwänden sowie einen einzigen Abgaskamin.

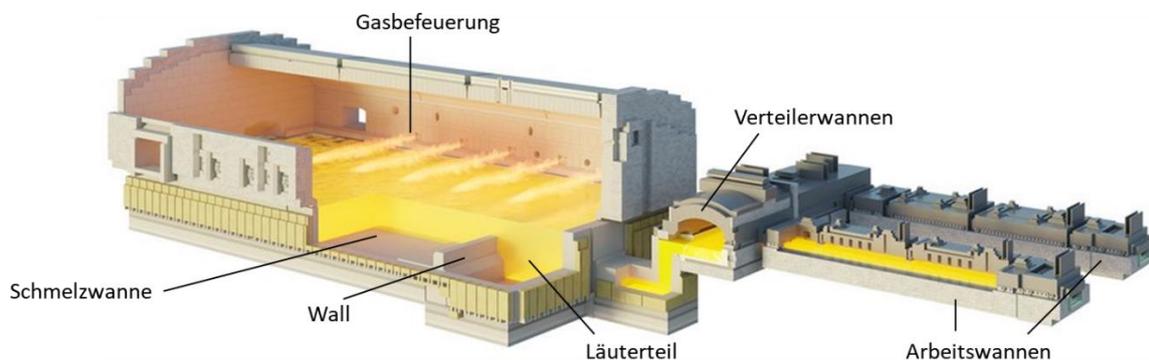


Abbildung 4: Oxy-Fuel-Schmelzwanne (Quelle: Horn Glass Industries AG)

Eine Oxy-Fuel-Glasschmelzwanne hat Vorteile, aber auch Nachteile. Die Flammentemperatur bei einer Oxy-Fuel-Verbrennung ist signifikant höher, wodurch eine Luftvorwärmung zur Erreichung von

Temperaturen von etwa 1.600 °C entfällt, was wiederum zu einer Ersparnis bei den Investitionskosten für Regeneratoren führt. Die hohen Flammentemperaturen sind insbesondere bei der Herstellung von z.B. Spezialglas, wo höhere Schmelztemperaturen erforderlich sind, entscheidend. Zudem besteht das Abgas fast ausschließlich aus CO₂ und H₂O, was zu Änderungen in der Strahlungswärmeübertragung führt. Durch den Einsatz von reinem Sauerstoff anstelle von Luft entfällt die Hauptstickstoffquelle, was zu einer erheblichen Reduzierung der NO_x-Emissionen führen kann. Die Anwendung einer einfacheren Stickstoffoxidreinigung an der Stelle senkt ebenfalls die Kosten.

Im Vergleich zu konventionellen Schmelzwannen ermöglicht die Oxy-Fuel-Technik eine Einsparung von etwa 15 % an Brennstoff [14]. Jedoch wirken sich der gesteigerte Energiebedarf und die damit einhergehenden Kosten für die Sauerstofferzeugung negativ auf die Gesamtbilanz aus. Der benötigte Sauerstoff kann entweder von einem externen O₂-Erzeuger bezogen oder vor Ort durch Eigenproduktion hergestellt werden, wobei letztere Option in größeren Anlagen vorteilhafter ist. Die Kosten für die Sauerstofferzeugung sind stark abhängig von den Strompreisen, da Verfahren wie das Linde-Verfahren bei der Sauerstofferzeugung sehr stromintensiv sind. Zur Steigerung der Gesamteffizienz kann theoretisch die im Abgas enthaltene Wärme zur Vorwärmung von Sauerstoff bis 550 °C und/oder Erdgas bis 450 °C genutzt werden. [14]

4 Vergleich von Erdgas und Wasserstoff

Während in der aktuellen politischen Landschaft starkes Interesse an der zunehmenden Verbreitung von Wasserstoff bzw. Brenngasen mit hohen Wasserstoffkonzentrationen besteht, ist die Sichtweite in der thermoprozesstechnischen Industrie teilweise verhaltener [15], [16]. Trotz dieser Zurückhaltung werden sich industrielle Anwender von Gas, insbesondere in Sektoren wie Glas- oder Metallindustrie, auf veränderte Brenngaszusammensetzungen einstellen müssen, die potenziell höhere und vor allem fluktuierende Wasserstoffanteile aufweisen. Gleiches gilt für Hersteller von Brennersystemen und Messgeräten, die sich mit der Entwicklung und Anpassung ihrer Produkte auf diese Veränderungen einstellen müssen. Aber auch die Umstellung auf quasi reinen Wasserstoff als Brennstoff wird als Dekarbonisierungsoption für energieintensive Industrien diskutiert. [17]

Im Kontext der zunehmenden Verwendung von Wasserstoff ist eine vielversprechende Option, den mittels Elektrolyse erzeugten Wasserstoff entweder direkt oder nach vorheriger Methanisierung in das Gasnetz einzuspeisen. Dieser Ansatz wirft jedoch eine Fragestellung auf, die sich aus der zunehmenden Beimischung von Wasserstoff in das Erdgasnetz ableitet: Wie beeinflusst die veränderte Gaszusammensetzung das Verbrennungsverhalten des Gases? Diese Frage gewinnt an Relevanz, da sie direkte Auswirkungen auf die Effizienz und Umweltverträglichkeit von Verbrennungsprozessen in industriellen Anlagen haben kann. Eine eingehende Analyse der grundlegenden Eigenschaften von Methan und Wasserstoff, auf die in diesem Kapitel eingegangen wird, ist erforderlich, um die Auswirkungen der veränderten Gaszusammensetzung besser zu verstehen. Die Daten bieten einen Rahmen bei der Interpretation und Bewertung von Ergebnissen, die aus experimentellen Versuchsreihen und/oder CFD-Simulationen (CFD: Computational Fluid Dynamics, dt. numerische Strömungssimulation) gewonnen werden. Eine ausführliche Analyse ermöglicht die Identifikation potenzieller Herausforderungen und Chancen bei der Verwendung von Wasserstoff. **Tabelle 1** vermittelt einen ersten Eindruck zu den Eigenschaften von Methan und Wasserstoff.

Tabelle 1: Eigenschaften von Methan und Wasserstoff [18] [19]

| Methan | Wasserstoff |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none">• ungiftig• nicht ätzend oder reizend• Treibhausgas• geruchslos• farblos• nicht radioaktiv• leichter als Luft -> flüchtig• verbrennt mit bläulicher Flamme | <ul style="list-style-type: none">• ungiftig• nicht ätzend oder reizend• umweltneutral• geruchslos und geschmacksneutral• farblos• nicht radioaktiv• viel leichter als Luft -> sehr flüchtig• verbrennt mit fast unsichtbarer Flamme (UV-Strahlung im nicht-sichtbaren Spektrum)• nicht korrosiv, aber wirkt auf einige Materialien versprödet |

Die graphische Darstellung in **Abbildung 5** veranschaulicht den Heizwert, die Dichte und den Mindestluftbedarf von CH₄-H₂-Gemischen in Abhängigkeit von der volumetrischen Wasserstoffbeimischung. Ferner zeigt das Diagramm den jeweiligen prozentualen Energieeintrag von Wasserstoff im Erdgas-H₂-

Gemisch (orangener Graph). Darin ist beispielsweise zu erkennen, dass erst bei einer H₂-Zumischung von ca. 77 Vol.-% die Hälfte des Energiegehalts des Gemisches durch Wasserstoff bereitgestellt wird.

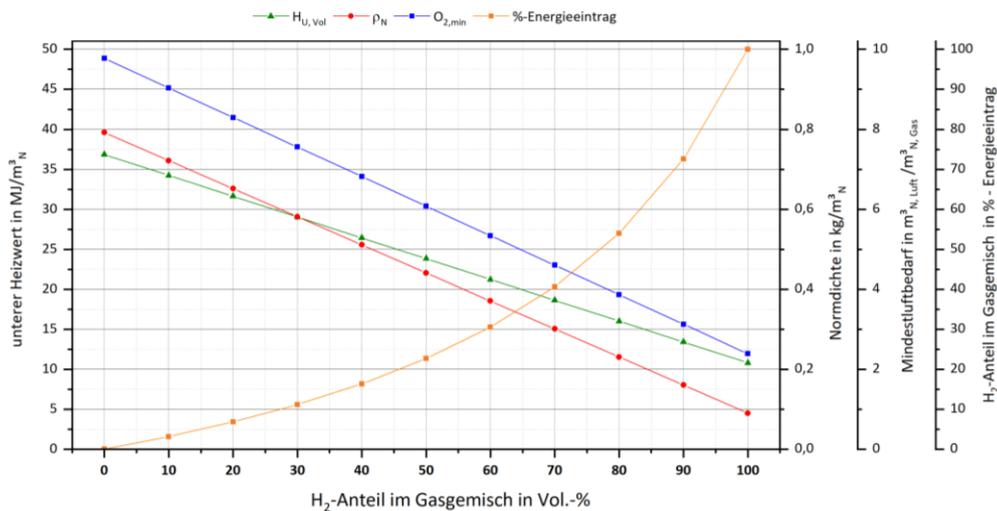


Abbildung 5: Brenngascharakterisierung bei steigendem H₂-Anteil (Quelle: GWI)

In Deutschland sind die zulässigen Eigenschaften wie Brennwert, Wobbe-Index und relative Dichte des in den Gasnetzen verteilten Erdgases im DVGW Arbeitsblatt G260 spezifiziert [20]. Dem Wobbe-Index als Gasaustauschgröße kommt dabei eine besondere Bedeutung zu [21]. **Abbildung 6** zeigt die definierten Grenzen von H-Gasen nach G 260, die für die öffentliche Gasversorgung gültig sind.

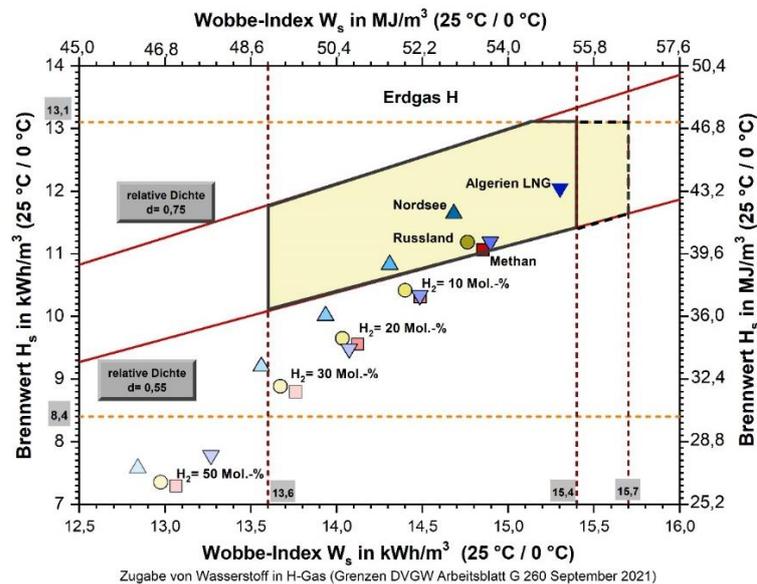


Abbildung 6: Auswirkung der Wasserstoff-Beimischung in verschiedene Erdgase im Gasbeschaffenheitsdiagramm (Quelle: GWI)

Der Gasnetzbetreiber muss gewährleisten, dass das von ihm bereitgestellte Gas im öffentlichen Netz zu jeder Zeit diese Kriterien erfüllt. Die definierten Grenzen für relative Dichte, Brennwert und Wobbe-Index sowie eine Methanzahl von mindestens 65 [20] müssen grundsätzlich auch bei einer Beimischung von Wasserstoff in Erdgas eingehalten werden. Zu sehen ist auch, dass für einige der in Deutschland verteilten Gase die Kennzahlen schon bei einer Zumischung von 10 Vol.-% Wasserstoff außerhalb des Gültigkeitsbereichs der H-Gase liegen. Darüber hinaus ist eine detailliertere Analyse mit der möglichen

Wasserstoffeinspeisung für weitere in Deutschland dargebotene Grundgase abgebildet. Bei Inselnetzen wie z. B. bei den Versuchen in den Niederlanden und Frankreich sind lokal deutlich höhere Wasserstoffkonzentrationen realisierbar [22], [23].

Neben den Aspekten, wie Wasserstoff überhaupt aus regenerativen Quellen erzeugt und in ein Netz eingespeist werden kann, ist die Frage von besonderer Bedeutung, wie Thermoprozesse in der Industrie auf höhere H_2 -Konzentrationen im Brenngas reagieren. Industrielle Thermoprozesse sind oft auf die Verwendung von Erdgas ausgelegt, welches direkt aus dem öffentlichen Gasnetz bezogen wird. Die industriellen Betriebserfahrungen zeigen, dass viele verfahrenstechnische Prozesse empfindlich auf Veränderungen in der Brenngaszusammensetzung reagieren. Dies ist auch bei ähnlichen Heizwerten und Wobbe-Indices der Fall. In mehreren Forschungsvorhaben am Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. konnte gezeigt werden, dass bei Schwankungen der Erdgasbeschaffenheit innerhalb der zulässigen Grenzen für Wobbe-Index, Brennwert und relativer Dichte mit erheblichen Auswirkungen hinsichtlich der Effizienz, Produktqualität und Emissionen zu rechnen ist [10], [11]. Es ist wahrscheinlich, dass fluktuierende Wasserstoffanteile im Erdgas ähnliche Auswirkungen haben werden. Erfahrungen [12] belegen zudem, dass Gasqualitäten sich im Netz kaum vermischen, sodass der Endverbraucher eine Veränderung der Gasbeschaffenheit direkt erfährt. Daher steht die Frage im Raum, in welchem Ausmaß Brenngase mit höherem H_2 -Anteil, Einfluss auf die Thermoprozesse und deren Produkte verursachen.

Abbildung 7 zeigt die Zündgrenzen und Zündenergien von Wasserstoff und Erdgas für die Verbrennung mit Luft (21 Vol.-% O_2 und 79 Vol.-% N_2). Die Zündgrenzen geben an, welche Brenngaskonzentrationen in der Luft enthalten sein müssen, damit eine stabile Verbrennung des Brenngas-Luft-Gemisches erfolgen kann. Außerhalb dieser Zündgrenzen steht entweder zu wenig Brenngas zur Verfügung, damit sich eine stabile Reaktion etablieren kann, oder es ist zu viel Oxidator vorhanden und die Flamme wird quasi im Ansatz erstickt. Der zündfähige Bereich von Wasserstoff (4 Vol.-% bis 75 Vol.-%) ist erheblich größer als der von Methan (5 Vol.-% bis 15 Vol.-%). Bei H_2 -Zumischung ins Erdgas (Methan) werden somit die Zündgrenzen des neuen Brenngasgemisches erweitert.

Die Selbstzündtemperatur beträgt für Methan 610 °C und für Wasserstoff 560 °C [24]. Unterhalb dieser Temperaturen können beide Gase nicht von allein in einem Gemisch mit Luft zünden. Um eine Zündung bei Umgebungstemperatur zu initiieren, ist Zündenergie erforderlich. Wasserstoff braucht mindestens eine Zündenergie von etwa $0,02\text{ mJ}$, während Erdgas etwa das 15-fache mehr benötigt ($0,3\text{ mJ}$). Potenzielle Zündquellen zur Initiierung einer Verbrennungsreaktion können beispielsweise Funken von elektrischen Schaltern, Relais, Motoren sowie elektrostatische Funkenentladungen sein [25], [26], [27]. In **Abbildung 8** sind adiabate Flammentemperatur und volumetrischer Heizwert für verschiedene Methan- H_2 -Gemische bei Verbrennung mit Luft bzw. Sauerstoff dargestellt. In beiden Fällen verhalten sich adiabate Flammentemperatur und Heizwert bei Zumischung von Wasserstoff im Methan nicht proportional zueinander, sondern gegenläufig. Während der volumetrische Heizwert mit steigendem Wasserstoffanteil abnimmt, steigt die adiabate Flammentemperatur bei Air-Fuel-Verbrennung bzw. bleibt etwa konstant bei Oxy-Fuel-Verbrennungen. Diese Entkopplung ist insbesondere in temperaturgeregelten Anlagen von besonderer Bedeutung, da sich die Anlagen automatisch falsch einstellen. Zum Beispiel neigt ein System in einer temperaturgeregelten Anlage dazu, den Brenngasvolumenstrom zu reduzieren, wenn Wasserstoff hinzugefügt wird. Dies geschieht, weil die Ofenraumtemperatur steigen kann, obwohl die Brennerleistung reduziert wird. Ein derartiges Fehlverhalten der Regelung kann unmittelbar zu Effizienzverlusten führen und die Produktqualität sowie Schadstoffemissionen negativ beeinflussen. Daher ist es essenziell, diese Entkopplung bei der Konzeption und dem Betrieb temperaturgeregelter Anlagen zu berücksichtigen.

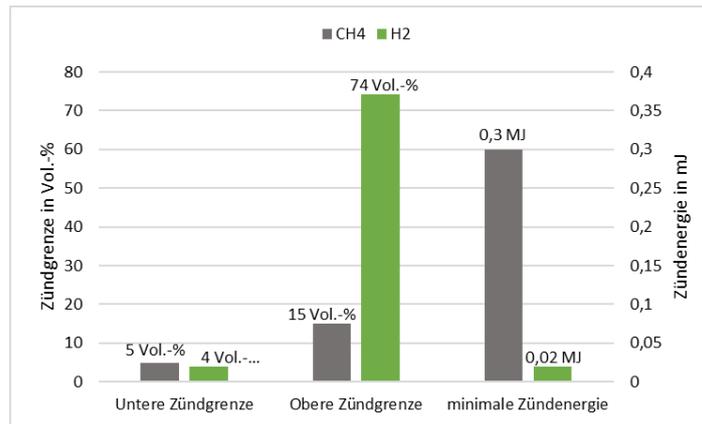


Abbildung 7: Zündgrenzen und minimale Zündenergien

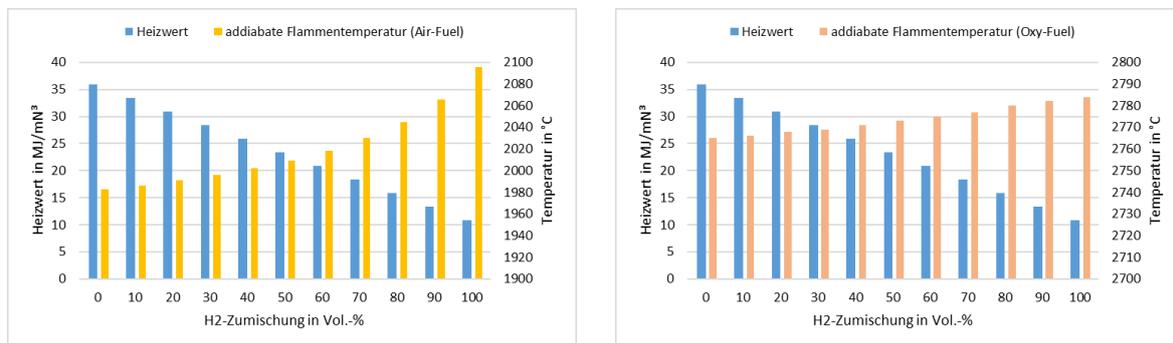


Abbildung 8: Volumetrische Heizwerte und adiabate Verbrennungstemperaturen von CH₄-H₂-Gemischen in Air-Fuel-(links) und in Oxy-Fuel-(rechts)-Anwendungen bei einer Luftzahl von 1,00

In **Abbildung 9** wird der Zusammenhang zwischen adiabater Flammentemperatur und Luftzahl veranschaulicht. Die Berechnungen wurden mit Hilfe der Annahme eines isobaren chemischen Gleichgewichtes durchgeführt. Luft und Brennstoff wurden nicht vorgewärmt und die Medieneingangstemperatur betrug 300 K. Es ist ersichtlich, dass bei der Verbrennung mit Luft die Flammentemperatur bei etwa $\lambda = 1$ am höchsten ist. Im Falle von Oxidationsmangel (links vom Maximum) fehlt es an Sauerstoff, und die im Brennstoff gebundene Wärmeenergie kann nicht vollständig umgesetzt werden, da ein Teil des Brennstoffs nicht oxidieren kann. Bei einem Überschuss an Oxidator (fetter Bereich) wird ein Teil der Reaktionswärme aufgewendet, um den Überschuss an Oxidator zu erhitzen, was zu einer Senkung der Flammentemperatur führt. Dies erklärt auch, warum die Flammentemperatur in Oxy-Fuel-Anwendungen grundsätzlich höher ist als in Air-Fuel-Anwendungen. Bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff muss keine Reaktionswärme aufgewendet werden, um den Stickstoff aufzuheizen. Das Diagramm zeigt, dass bei Verwendung von reinem Sauerstoff die adiabate Flammentemperatur von Methan und Wasserstoff ungefähr gleich ist. Zudem ist erkennbar, dass der Oxidatorüberschuss in Oxy-Fuel-Anwendungen die adiabate Flammentemperatur kaum beeinflusst, während er in Air-Fuel-Anwendungen einen deutlichen Einfluss hat. Zum Vergleich: Von $\lambda = 1$ zu $\lambda = 1,5$ sinkt die adiabate Flammentemperatur von Methan (Wasserstoff) um etwa 84 K (66 K) in einer Oxy-Fuel-Verbrennung. Bei gleichen λ -Werten sinkt beim Einsatz von Luft als Oxidator die adiabate Flammentemperatur sowohl von Methan als auch Wasserstoff deutlicher (430 K).

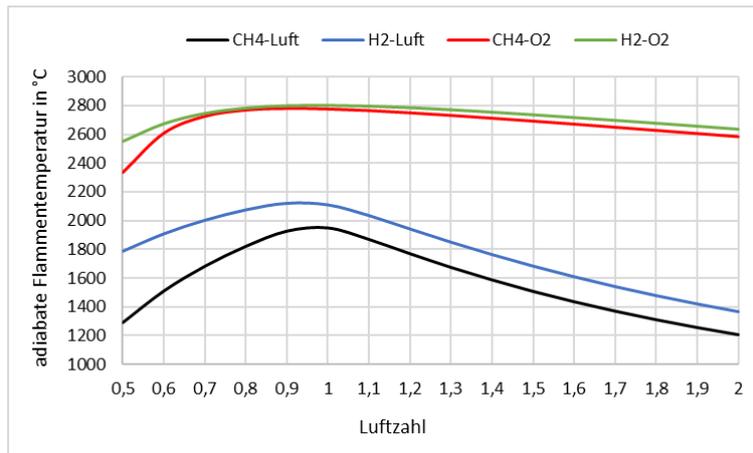


Abbildung 9: Adiabate Verbrennungstemperatur von Methan und Wasserstoff (adiabates isobares chemisches Gleichgewicht) [GW1]

Laminare Flammgeschwindigkeit

In Glasschmelzwannen werden nicht-vorgemischte Brenner verwendet, während im Feeder Vormischbrenner zum Einsatz kommen. Bei nicht-vorgemischten Brennern werden Brennstoff und Oxidator getrennt in den Brennraum eingebracht und vermischen sich erst dort zu einem zündfähigen Gemisch. Bei Vormischbrennern werden Brennstoff und Oxidator vermischt, bevor das Gemisch in den Brennraum eingebracht wird. Nicht-vorgemischte und vorgemischten Brennern unterscheiden sich erheblich bezüglich Form und Stabilisierung der Flammen.

Bei nicht-vorgemischten Brennern wird sich die Flammenfront dort etablieren, wo aufgrund der turbulenten Mischung von Brennstoff und Oxidator ein ungefähr stöchiometrisches Gemisch entsteht. ($\lambda_{\text{lokal}} \approx 1$). Bei einem nicht-vorgemischten Brenner finden die wesentlichen Verbrennungsreaktionen daher immer bei näherungsweise stöchiometrischen Bedingungen statt, unabhängig von der globalen Einstellung des λ -Werts. Für die Frage der Wasserstoffbeimischung bedeutet dies, dass, unabhängig von der Höhe der H_2 -Konzentration im Brenngas, sich die wesentlichen Verbrennungsprozesse in einem nicht-vorgemischten Brenner immer bei annähernd stöchiometrischen Bedingungen abspielen. Im Gegensatz dazu findet bei Vormischbrennern die Reaktion in der Flammenfront bei der Luftzahl statt, für die der Brenner justiert wurde. Das lokale λ in der Flammenfront entspricht somit dem global eingestellten λ .



Abbildung 10: Nicht-vorgemischte und vorgemischte Brenner (Quelle: GW1)

Da die (lokale) Luftzahl von zentraler Bedeutung für einen Verbrennungsprozess ist, reagieren nicht-vorgemischte und vorgemischte Brenner entsprechend unterschiedlich auf höhere Wasserstoffgehalte. Von besonderer Bedeutung, gerade bei der Verbrennung von Erdgas- H_2 -Gemischen in voll-vorgemischten oder teilvorgemischten Brennern ist die Verbrennungsgeschwindigkeit. Die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit s_L ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Flammenfront in ein ruhendes Brennstoff-Luft-Gemisch fortpflanzt. Sie ist abhängig von den chemischen Zusammensetzungen und den

Temperaturen des Brennstoffs und des Oxidators, der anliegenden Luftzahl und dem anliegenden Druck. Die Beimischung von Wasserstoff führt, eine konstante Luftzahl vorausgesetzt, zu einer Erhöhung der laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit, deren Maximum sich immer mehr in den Bereich der unterstöchiometrischen Verbrennung verschiebt. **Abbildung 11** zeigt einen Vergleich der laminaren Verbrennungsgeschwindigkeiten als Funktion des Äquivalenzverhältnisses ϕ ($\phi = 1/\lambda$) für Methan, Wasserstoff und verschiedene CH₄-H₂-Gemische, berechnet mit Hilfe des GRI 3.0-Reaktionsmechanismus [28], der 53 Spezies und 325 Reaktionsgleichungen umfasst. Die turbulenten Verbrennungsgeschwindigkeiten hingegen sind nicht nur vom physikalischen Zustand (T, p), den Zusammensetzungen und der anliegenden Luftzahl abhängig, sondern auch vom Strömungsfeld im Brennräum. Im Folgenden soll der Fokus auf den laminaren Verbrennungsgeschwindigkeiten liegen, um einen Eindruck der H₂-Auswirkungen zu vermitteln. Die turbulenten Verbrennungsgeschwindigkeiten sind um ein Vielfaches höher [29].

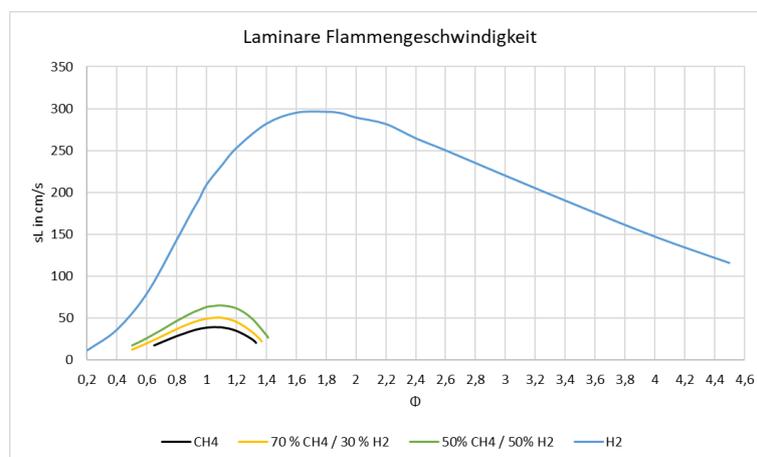


Abbildung 11: Zusammenhang zwischen laminarer Flammengeschwindigkeit und Luftzahl für verschiedene CH₄-H₂-Gemische (GWI)

Eine Flamme wird sich in einer vorgemischten Verbrennung dort stabilisieren, wo die lokale Strömungsgeschwindigkeit und die Verbrennungsgeschwindigkeit betragsmäßig gleich, aber im Raum entgegengesetzt orientiert sind. Ist die Verbrennungsgeschwindigkeit höher als die Strömungsgeschwindigkeit, bewegt sich die Flamme stromauf, was zu einem Flammenrückschlag führen kann (flash back), d. h. die Flamme bewegt sich in den Brenner hinein und kann ihn beschädigen. Dies ist ein Problem für vormischende und teil-vormischende Brenner, nicht vorgemischte Brenner sind hiervon aufgrund ihrer Funktionsweise nicht betroffen. Falls die Verbrennungsgeschwindigkeit deutlich unterhalb der Strömungsgeschwindigkeit liegt, kann die Flamme sich ebenfalls nicht am Brenner stabilisieren und hebt ab (lift-off).

Da die Verbrennungsgeschwindigkeit in der Flammenfront sowohl von der (lokalen) Luftzahl als auch von der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffs abhängig ist, kann eine Beimischung von Wasserstoff in das Erdgas sich je nach Verbrennungsform, unterschiedlich auf die Stabilisierung der Flamme auswirken. Verschiedene Phänomene überlagern sich und können sich teilweise kompensieren oder gegenseitig verstärken.

Betriebszustandsänderungen und Abgaszusammensetzung

Anhand der chemischen Eigenschaften von Methan und Wasserstoff lassen sich einige Effekte der Wasserstoffbeimischung bzw. des Wechsels zu Wasserstoff deuten. Hier spielt insbesondere auch die

Regelung des Prozesses eine entscheidende Rolle. Die Beimischung von Wasserstoff in Erdgas stellt in vielerlei Hinsicht für den Endverbraucher ein Gasbeschaffenheitsproblem dar. Abhängig von der installierten Mess- und Regelungstechnik kann ein bestimmter Verbrennungsprozess unterschiedlich auf Änderung der Gasbeschaffenheit reagieren.

In **Abbildung 12** sind beispielhaft Verbrennungsprozesse für Air-Fuel- und Oxy-Fuel-Anwendungen dargestellt, die im Regelbetrieb (unter Verwendung von Methan) auf 1 MW Brennerleistung und eine Luftzahl/Oxidatorzahl (λ) von 1,05 eingestellt sind. Im linken Diagramm wird von einer Verbrennungsanlage mit einer λ -Regelung ausgegangen, bei der der Gasvolumenstrom trotz Änderungen in der Gaszusammensetzung konstant bleibt. Dieses Szenario ist für viele Anwendungen in der Thermoprozesstechnik durchaus realistisch [30]. Eine Beimischung von Wasserstoff führt bei fehlender Brenngasregelung zu einer Reduktion der Brennerleistung. Durch die Oxidatorregelung sinkt jedoch der Oxidatorvolumenstrom, da der Mindestluftbedarf bei H_2 -Zumischung sinkt. In größeren Anlagen, in denen Leistung, Effizienz und Schadstoffemissionen unter Umständen garantiert werden müssen, kann eine fehlende Brenngasregelung zu Beeinträchtigungen der Produktqualität führen.

In der rechten Grafik sind die Werte für einen vollständig geregelten Prozess dargestellt, bei dem durch präzise Mess- und Regelungstechnik die Brennerleistung und die Luftzahl unabhängig von der Brenngaszusammensetzung konstant gehalten werden. Der Brenngasvolumenstrom steigt an, da der volumetrische Heizwert in CH_4 - H_2 -Gemischen sinkt. Gleichzeitig nimmt die die Luftmenge ab, da der Mindestluftbedarf sinkt. Diese Überlegungen verdeutlichen, dass bei höheren (und wahrscheinlich auch schwankenden) H_2 -Konzentrationen im Erdgas eine Messung der lokalen Gasbeschaffenheit in Verbindung mit einer geeigneten Regelungstechnik, insbesondere für großtechnische Anwendungen, von entscheidender Bedeutung für einen sicheren, effizienten und umweltschonenden Anlagenbetrieb ist.

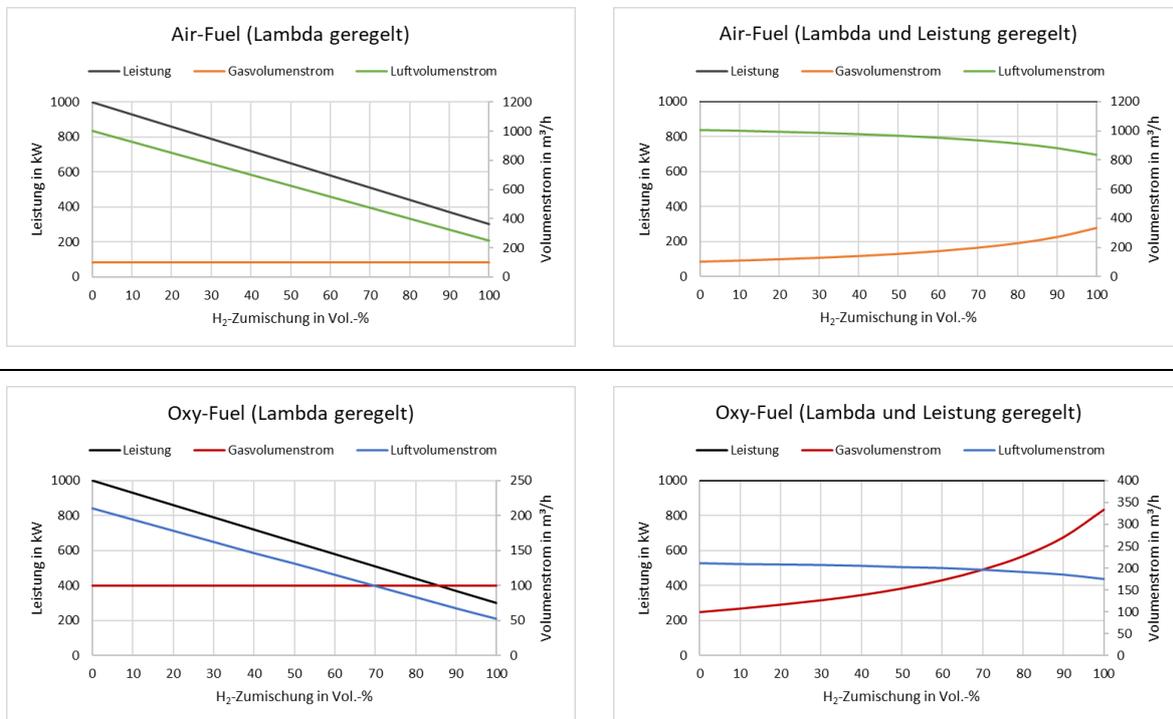


Abbildung 12: Leistungen und Medientvolumenströme bei der Beimischung von Wasserstoff in Erdgas (GWI)

In **Abbildung 13** sind die Abgaszusammensetzungen bei vollständigem Ausbrand dargestellt. Es ist erkennbar, dass mit steigendem Wasserstoffanteil im Brennstoff der Wasserdampfanteil im Abgas

zunimmt. Dies führt insbesondere in Oxy-Fuel-Anwendungen zu einer signifikanten Verzerrung bei der Beurteilung von NO_x -Emissionen. Grund dafür ist die messtechnisch bedingte Trocknung der Abgasprobe vor der Konzentrationsmessung. Mit zunehmendem H_2 -Gehalt im Brennstoff steigt der Wasserdampfanteil im Abgas, der kondensiert werden muss. Die bisherige Praxis, Abgaskonzentrationen in ppm (parts per million) auf das trockene Abgas bezogen anzugeben [31], wird an dieser Stelle hinfällig. Stattdessen ist die Angabe von NO_x -Emissionen in energiebezogenen Einheiten (mg/MJ oder mg/kWh) erforderlich, um einen fairen Vergleich zu ermöglichen. Die Relevanz dieses Vorgehens wird später durch die Auswertung einzelner Untersuchungen erneut hervorgehoben und durch die quantitative Darstellung von Mess- und Simulationsergebnissen verdeutlicht.

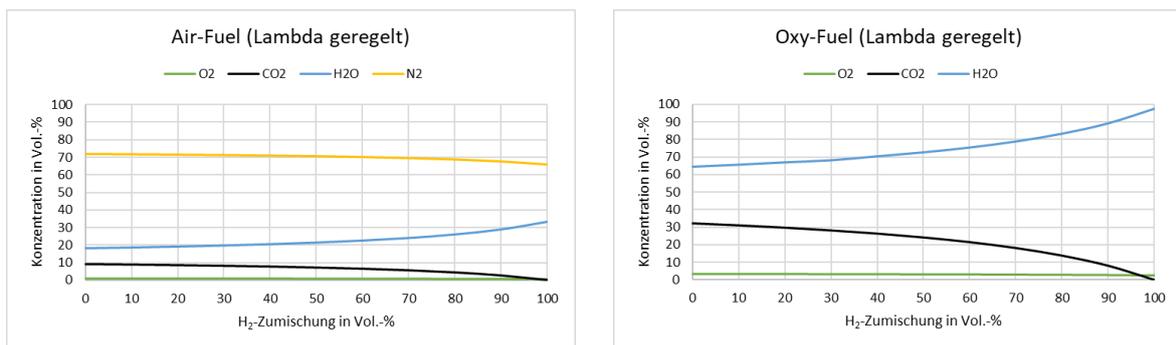


Abbildung 13: Abgaszusammensetzung bei vollständigem Ausbrand (Luftzahl = 1) (GWI)

Die Entscheidung, Wasserstoff als Brennstoff einzusetzen, basiert auf die Zielvorgabe, CO_2 -Emissionen zu reduzieren. **Abbildung 14** veranschaulicht den Einfluss von Wasserstoff auf die CO_2 -Emissionen. Es besteht kein linearer Zusammenhang zwischen dem CO_2 -Reduktionspotenzial und der volumetrischen H_2 -Beimischung. Bei einer Wasserstoffkonzentration von 10 Vol.-% beträgt die CO_2 -Reduzierung etwa 3 %, bei 20 Vol.-% Wasserstoff reduzieren sich die CO_2 -Emissionen um etwa 7,0 %. Erst bei einem CH_4 - H_2 -Gemisch von 20/80 Vol.-% werden die CO_2 -Emissionen um mehr als 50 % (ca. 54,6 %) gesenkt.

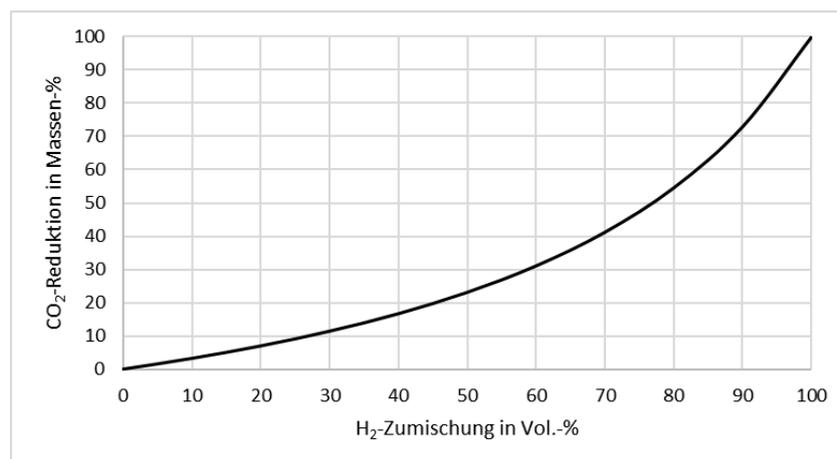


Abbildung 14: CO_2 -Reduktionspotenzial bei Zumischung von Wasserstoff in Methan (Erdgas) (GWI)

5 Analyse des Wärmeübertragungsverhalten in den Regeneratoren von regenerativen Glasschmelzwannen

Die Modellierung des Wärmeübertragungsverhaltens von Regeneratorkammern zur Berechnung der Abgastemperatur und der Luftvorwärmung wurde mit dem Regenerator-Modell der HVG vorgenommen. Dabei wird eine Glasschmelzwanne im Austausch mit den Regeneratoren zu Grunde gelegt, wobei genug Energie zugeführt wird, um ein verkaufsfähiges Glasprodukt zu erzeugen. D. h., dass immer der Eintrag der gleichen Energiemenge ins System angenommen und die Brenngasmenge dem Heizwert des Brenngasgemisches angepasst wird. Als Grundlage der Berechnungen wurde eine Behälterglaswanne (U-Flammenwanne) angenommen und die Beschreibung einer realen Betriebsanlage zu Grunde gelegt.

| | Temp. am Periodenende | | 264 | |
|--|-----------------------|-------|-----------------|------|
| | Stein | Abgas | Stein | Luft |
| Datei WASSER.TMP wurde gefunden. | 1387 | 1411 | 1339 | 1141 |
| Oberofentemperaturen wurden eingelesen. | 1335 | 1361 | 1278 | 1078 |
| Regeneratortemperaturen wurden eingelesen. | 1275 | 1302 | 1216 | 1005 |
| Daten für Regeneratortemperatur wurden eingelesen. | 1211 | 1241 | 1151 | 929 |
| Daten für Regeneratortemperatur wurden eingelesen. | 1145 | 1179 | 1084 | 849 |
| | 1080 | 1114 | 1023 | 768 |
| | 1010 | 1049 | 952 | 684 |
| | 938 | 982 | 879 | 598 |
| | 863 | 914 | 804 | 510 |
| Umläufe : 35 | 787 | 844 | 727 | 418 |
| Nutzw. (ben./ger.): 7103.1 7103.5 kW | 708 | 774 | 649 | 325 |
| Wandverluste : 3739.7 3738.5 kW | 627 | 704 | 568 | 230 |
| mit unbek. Verlust: 3239.7 3240.1 kW | 546 | 633 | 496 | 133 |
| Abgas aus Ofen : 1449.3 °C | | | | |
| Abbruchkriterium : .000031 .000018 | | | | |
| Berechnungsart: Referenzzustand | | | beliebige Taste | |
| Rechenzeit: 16,30 Sekunden | | | | |
| H U G - Ofenmodell Rev. 08/2012, (c) HUG, Ffm, Projekt: WASSER | | | | |

Abbildung 15: Ergebnis der Temperaturen eines Regenerators im thermischen Gleichgewicht bei Air-Fuel-Verbrennung von Methan als Referenzzustand (HVG)

Dabei gibt es zwei Temperaturen, die das Verhalten des Regenerators auf einfache Art kennzeichnen:

- Die Temperatur des Abgases beim Verlassen des Regenerators im Kammerfuß beschreibt den Wärmeübergang vom Abgas zum Kammerbesatz und
- Die Vorwärmtemperatur der Luft im Kammerkopf den Grad der Luftvorwärmung.

Die zur Verfügung stehende Wärme wird auch durch die Abgaseintrittstemperatur beschrieben, die sich aus dem Verhalten des Brennstoffgemisches in der Glasschmelzwanne ergibt. **Tabelle 2** fasst die Ergebnisse der Berechnungen zusammen. Allerdings wird das Verhalten von Regeneratoren im Zusammenhang mit Hybridwannen und der Nutzung von Wasserstoff als CO₂-neutralem, erneuerbarem Brennstoff nach Meinung der Autoren in absehbarer Zeit von geringem Interesse sein, da aktuell davon ausgegangen wird, dass Oxy-Fuel-Verbrennung zur Anwendung kommt und eine Vorwärmung der Medien, wenn überhaupt, mit Rekuperatoren stattfinden wird.

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: ...
Temp. am Periodenende 288
Stein Abgas Stein Luft
Ref.-Version mit vorhandenen Daten.
1391 1412 1345 1156
1345 1367 1289 1096
1289 1312 1231 1025
1230 1256 1170 951
1168 1197 1106 873
1106 1136 1048 792
1039 1073 979 708
969 1008 908 621
896 941 834 530
Umläufe : 15 821 873 758 436
Nutzw. (ben./ger.): 7103.1 7102.9 kW 742 803 679 338
Wandverluste : 3063.1 3063.9 kW 661 732 598 238
mit unbek. Verlust: 2565.6 2565.4 kW 579 660 524 136
Abgas aus Ofen : 1447.3 °C
Abbruchkriterium : -.000011 -.000027

Berechnungsart: Referenzzustand beliebig Taste

Rechenzeit: 11,14 Sekunden

H U G - Ofenmodell Rev. 08/2012, (c) HUG, Ffm, Projekt: METHAN

```

Abbildung 16: Ergebnis der Temperaturen eines Regenerators im thermischen Gleichgewicht bei Air-Fuel-Verbrennung von einem Brenngasgemisch 50 Vol.-% Methan und 50 Vol.-% Wasserstoff (HVG)

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: ...
Temp. am Periodenende 382
Stein Abgas Stein Luft
Ref.-Version mit vorhandenen Daten.
1413 1427 1379 1232
1379 1394 1336 1181
1336 1352 1290 1118
1289 1307 1239 1049
1238 1258 1184 975
1185 1207 1133 894
1126 1152 1071 808
1063 1093 1005 716
995 1030 934 616
Umläufe : 26 923 964 859 509
Nutzw. (ben./ger.): 7103.1 7102.9 kW 845 895 779 395
Wandverluste : 1808.0 1807.8 kW 763 822 695 273
mit unbek. Verlust: 1309.8 1309.7 kW 679 748 619 145
Abgas aus Ofen : 1453.6 °C
Abbruchkriterium : -.000009 .000019

Berechnungsart: Referenzzustand beliebig Taste

Rechenzeit: 19,50 Sekunden

H U G - Ofenmodell Rev. 08/2012, (c) HUG, Ffm, Projekt: WSTOFF

```

Abbildung 17: Ergebnis der Temperaturen eines Regenerators im thermischen Gleichgewicht bei Air Fuel-Verbrennung von Wasserstoff (HVG)

Tabelle 2: Berechnete Temperaturen im Regenerator für unterschiedliche Brenngaszusammensetzungen

| | Eintritts- temperatur des Abgases in °C | Austritts- temperatur des Abgases in °C | Luft Eintritts- temperatur in °C | Luft vorwärm- temperatur in °C |
|---------------------------------|---|---|-------------------------------------|-----------------------------------|
| | Kammerkopf | Kammerfuß | Kammerfuß | Kammerkopf |
| Methan | 1.411 | 633 | 133 | 1.141 |
| 50/50 Methan und Wasserstoff | 1.412 | 660 | 136 | 1.156 |
| Wasserstoff | 1.427 | 748 | 145 | 1.232 |

Für die Modellierung des Wärmespeichers wurde keine optimal ausgelegte Regeneratorkammer verwendet, sondern eine reale Anlage mit all ihren Einschränkungen (vor allem: zu klein, da zu wenig Platz) als Grundlage genommen, da es um Änderungen und nicht um Absolutwerte geht. Mit veränderter Abgaszusammensetzung verändert sich die eingetragene Wärmemenge und das Wärmeübertragungsverhalten auf den Kammerbesatz und damit auch die Energiemenge, die zur Luftvorwärmung zur Verfügung steht. Der Einfluss von Wasserdampf auf die physikalischen Eigenschaften (spez. Wärmekapazität des Abgases, Wärmeleitung) spielt dabei eine wesentliche Rolle. Wichtig ist auch die Abgasmenge, da sie die Strömungsgeschwindigkeit in der Gitterung beeinflusst und damit über die Turbulenz sowie Konvektion und den Wärmeübergang von den gasförmigen Medien auf das Speichermaterial bestimmt. Mit einer Wasserstoff-Air-Fuel-Verbrennung geht eine leichte Steigerung des Abgasmenge um den Faktor 20 % einher bei der Umstellung von Methan auf Wasserstoff. Durch die Annahme, dass Heizwert mal Brennstoffmenge konstant ist, verändert sich der Oxidatorstrom praktisch nicht und das Abgasvolumen ändert sich nur auf Grund des leicht erhöhten Brennstoffstromes. Wichtige Einflussgrößen für den Wärmeübertrager und sein Verhalten sind die Wärmekapazität vom Abgas und Brennstoffgemisch, deren Änderungen sich aufheben oder verstärken kann, sowie die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit auf Grund veränderter Volumen (oder auch Temperaturen) und damit des Wärmeübergangs vom Speichermaterial zum Gasmedium oder umgekehrt, vom Gasmedium zum Stein. Somit entscheiden über den Effekt eines sich verändernden Brenngasgemisches auch Regeneratorgeometrie und Kammerauslegung, die Auslegung des Verbrennungsraumes, Strahlungs-/Absorptionsverhalten der Abgase u.a.m.

6 Verbrennung von Erdgas-H₂-Gemischen mit Luft

6.1 Experimentelle Untersuchungen

Versuchsöfen und Versuchsdurchführung

Die experimentellen Untersuchungen wurden am Hochtemperaturofen des Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. durchgeführt. Der Ofen ist mit 1,2 m x 1,0 m x 5 m dimensioniert. Um ähnliche Einströmbedingungen wie in einer regenerativen Glasschmelzwanne nachzubilden, wurde an der Ofenstirnwand eine Underport-Anordnung montiert. Die Luftvorwärmung von ca. 1.200 °C erfolgte mit einem Drehbettregenerator (Typ: EcoReg). In **Abbildung 18** ist die Kombination aus Underport-Anordnung und dem Hochtemperaturversuchsöfen zu sehen.

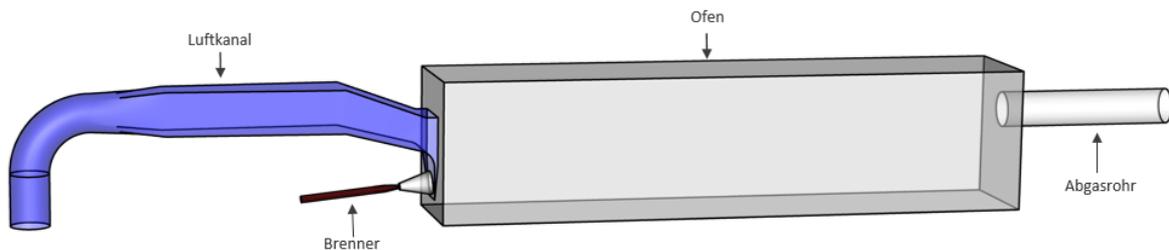


Abbildung 18: Geometrie des semi-industriellen Ofens mit Underport-Anordnung (GWI)

Der Luftzuführung der Underport-Feuerung ist ein sogenannter Ultrahochtemperaturluftvorwärmer in einer Drehbettregeneratorausführung (siehe **Abbildung 19**) vorgeschaltet. Zur Luftvorwärmung wird in der Brennkammer des Luftvorwärmers heißes Rauchgas erzeugt. Hierfür wird Erdgas zur Bereitstellung einer Brennerleistung von bis zu 1,4 MW verwendet. Das Rauchgas (ca. 1.500 °C) durchströmt anschließend einen mit keramischen Wabenkörpern gefüllten Drehbettregenerator. Dabei wird Wärme kontinuierlich auf das keramische Füllmaterial übertragen. Durch die kontinuierliche Drehbewegung des Regenerators kann mit der in den keramischen Waben gespeicherte thermische Energie die Verbrennungsluft bis auf etwa 1.200 °C vorgewärmt werden. Das Rauchgas verlässt den Wärmeübertrager mit ca. 200 °C.

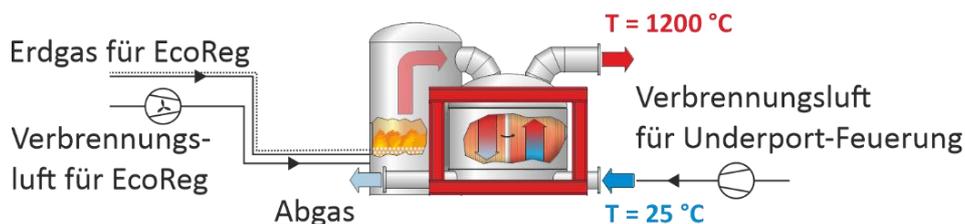


Abbildung 19: Ultrahochtemperaturluftvorwärmer EcoReg© (Quelle: GWI)

Brenngasseitig wurde eine Gasregelanze verwendet. Die Besonderheit bei dieser Technologie liegt in der definierten Verteilung des Brenngasmassenstroms auf zwei unterschiedliche Düsenaustrittsflächen. Dies ermöglicht im Betrieb eine direkte Einflussnahme auf die jeweiligen Brenngasimpulsströme an den Austrittsfläche und somit auf die Strömungsführung. Die Gasregelanze besteht somit im Wesentlichen aus einem Ringspalt (Mantelgas) und einer konzentrisch positionierten Düse (Kerngas). Mit der Variation des Massenstromverhältnisses von Kern- und Mantelgas ist es möglich, sowohl Einfluss auf die Flamme als auch auf die resultierenden Schadstoffemissionen, wie z. B. NO_x zu nehmen [32].

Versuchsdurchführung:

Zur Untersuchung der Auswirkung einer Wasserstoffbeimischung im Erdgas sowie des Vergleichs der Erdgasverbrennung mit der Verbrennung von reinem Wasserstoff wurden mehrere Versuchsreihen absolviert. Bei den Untersuchungen wurde der Hochtemperaturofen im Referenzzustand (Einsatz von Erdgas H) mit einer Brennerleistung von 500 kW und einer Luftzahl von 1,1 betrieben. Die Luftvorwärmung betrug 1.200 °C. Ausgehend davon wurden fünf verschiedene Messreihen mit H₂-Zumischung von 0, 10, 30, 50 und 100 Vol.-% durchgeführt. Neben dem Verhältnis von Kern- zu Mantelgas wurden zur Herstellung der Vergleichbarkeit zudem die Brennerleistungen und Luftzahlen bei allen untersuchten Brenngasen bzw. Brenngasgemischen konstant gehalten. Die nachfolgende **Abbildung 20** zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Versuchsreihen mit variierendem volumetrischen Wasserstoffanteil im Brenngasgemisch mit Erdgas H. Die konstante Luftzahl ist anhand der, mit dem Wasserstoffanteil steigenden Sauerstoffkonzentration zu erkennen, die mit dem Anstieg der Restsauerstoffkonzentration bei steigendem Wasserstoffanteil im Brenngas im Rahmen der Verbrennungsrechnung bei konstanter Luftzahl korrespondiert. Ferner zeigt sich anhand des vergleichbaren Ofenraum- sowie Abgastemperaturniveaus ein vergleichbarer Wärmeeintrag über das Feuerungssystem. Als auffallend ist der Verlauf der Schadstoffemissionen zu bewerten: Hierbei steigt mit dem Wasserstoffgehalt im Brenngas bis zu einer Zumischung von 30 Vol.-% die NO_x-Konzentration. Analog hierzu sinkt die CO-Konzentration im gleichen Zumischungsbereich mit steigendem Wasserstoffanteil. Bei einem Wasserstoffanteil von 50 Vol.-% sinkt die NO_x-Konzentration anschließend jedoch um ca. 30 %. Gleichzeitig steigt die CO-Konzentration auf den vierfachen Messwert an. Sowohl die Abweichung der NO_x-Emission als auch die CO-Konzentration können hierbei Indizien für veränderte Mischungsverhältnisse innerhalb der Reaktionszone darstellen. Giese et. al [33] beobachteten die Auswirkung der Brenngaszusammensetzung auf die Schadstoffemissionen bereits im Rahmen von Untersuchungen mit Erdgas-Rohbiogasgemischen unter ähnlichen Randbedingungen.

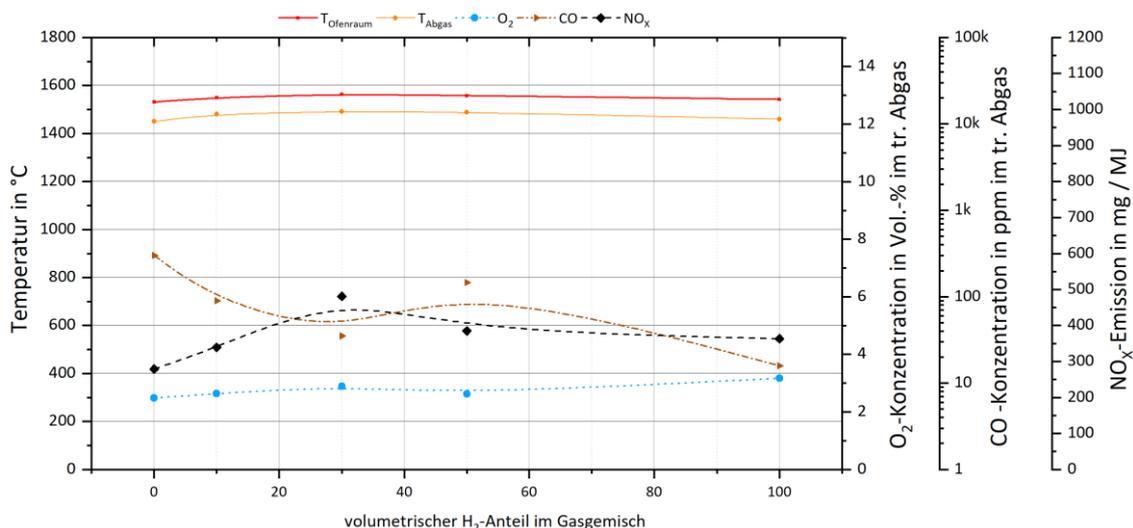


Abbildung 20: Ofen- und Abgastemperatur sowie NO_x- und CO-Emissionen für verschiedene Erdgas-H₂-Gemische (Quelle: GWI)

Analog zu dem NO_x-Emissionsverlauf der **Abbildung 20** zeigten die damaligen Versuchsreihen auch eine Anomalie in der Form, dass sich ein für die NO-Bildung optimales Mischungsverhältnis von Erdgas und Rohbiogas darstellte. Der NO_x-Emissionsverlauf zeigte dementsprechend auch einen nicht-linearen Verlauf. In Anlehnung zu dem genannten Versuchen in Verbindung mit Rohbiogas ändert sich auch bei

bestehend aus Pt 30 % Rh-Pt 6 % Rh. Das Thermoelement verfügt über eine keramische Ummantelung, die den Einfluss von Strahlung aus der Umgebung (z. B. von Wänden oder Flammen) auf die Messstelle minimiert. Darüber hinaus befindet sich an der Spitze der Keramikhülle eine Öffnung, über die mithilfe einer nachgeschalteten Messgaspumpe eine Rauchgasprobe entnommen werden kann. Die Rauchgasprobe wird anschließend in eine Gasaufbereitungseinheit geleitet, die aus einem Gaskühler und einem Filter besteht. Ein konstanten Volumenstrom bei der Probeentnahme wird durch eine zusätzliche Messgaspumpe ermöglicht, die ebenfalls im Messeinrichtungssystem installiert ist.

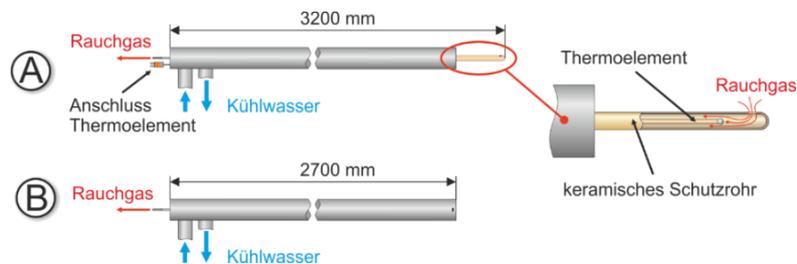


Abbildung 22: Schema der Absaugpyrometersonde (Quelle: GWI)

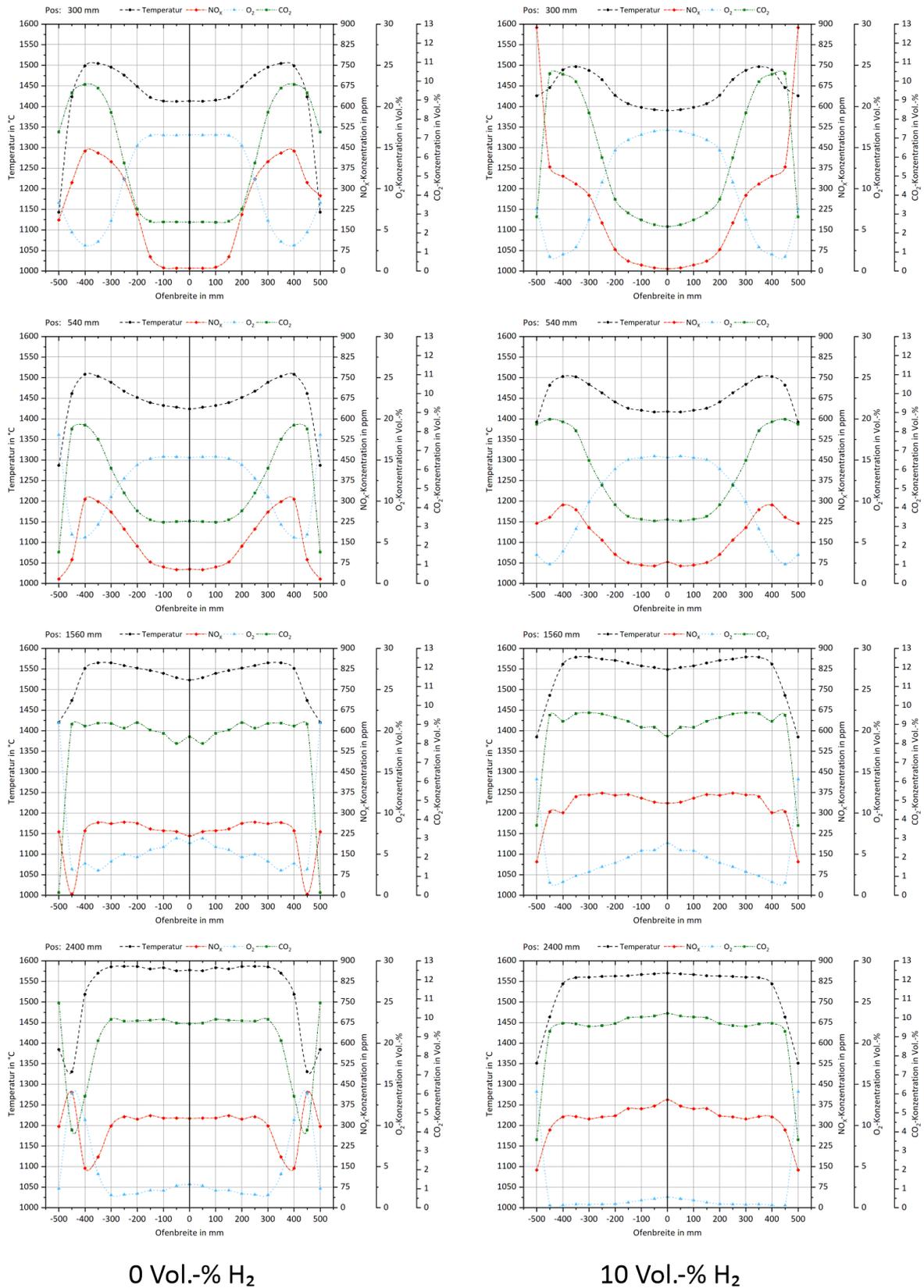
Für die Analyse wurden die Rauchgaskomponenten O_2 , CO_2 , CO mit einem Gasanalysator der Firma Emerson (NGA 2000) erfasst und mittels kontinuierlicher Messdatenerfassung gespeichert, während die NO und NO_x -Konzentrationen mit ein Gasanalysator der Firma Ecophysics detektiert wurden.

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

Analog zu den bereits beschriebenen Rauchgaskonzentrationsmessungen (siehe **Abbildung 24**) wurden Feldmessungen mit vier ausgewählten Brenngasgemischen durchgeführt. Aufgrund der Zeitintensivität der Messmethode wurde die Anzahl der zu untersuchenden Brenngaszusammensetzungen im Vergleich zur erwähnten Messung reduziert. Von großem Interesse war es neben der Untersuchung der Spezieskonzentrations- und Temperaturverteilung bei der Verbrennung von Erdgas sowie reinem Wasserstoff auch Gemische aus den genannten Gasen messtechnisch zu überprüfen. Hierbei war neben dem mittleren Zumischungsbereich (50 Vol.-%) auch die geringfügige Beimischung von nur 10 Vol.-% für die Ermittlung der Auswirkung der Wasserstoffbeimischung auf die Vorgänge in der Reaktionszone respektive im Ofenraum von Relevanz. In den nachfolgenden **Abbildungen 23** und **24** werden exemplarisch nur die Messergebnisse der Messreihen an ausgewählten Messstutzen dargestellt. Durch die Wahl dieser Darstellung kann unter Einhaltung der Übersichtlichkeit zudem ein großer Bereich des Ofenraums betrachtet werden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass nur die Messung quer zu Ofenachse ausschließlich in einer Ofenhälfte durchgeführt wurde. Darstellungshalber wurden die, in den **Abbildungen 23** und **24** dargestellten Messwerte gespiegelt. Ferner sei darauf hingewiesen, dass abweichend zu der Darstellung der **Abbildung 20** im weiteren Verlauf eine NO_x -Konzentration gezeigt wird. Bei der Bewertung der jeweiligen Brenngasszenarien ist dies, aufgrund der voneinander abweichenden Abgasvolumina und Rauchgaszusammensetzungen stets zu berücksichtigen.

Die **Abbildungen 23** und **24** zeigen die Verteilung der Spezieskonzentrationen (NO_x , O_2 , CO_2) sowie der Temperatur an ausgewählten Stutzenpositionen. Die dargestellten Stutzenpositionen sind in der

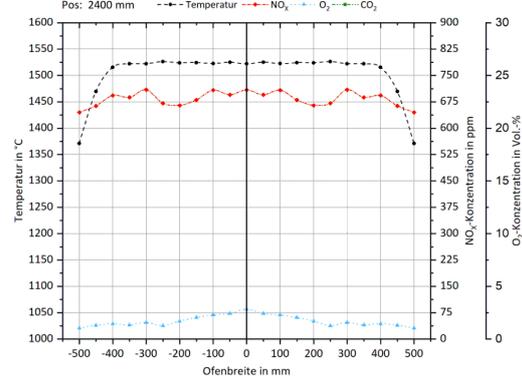
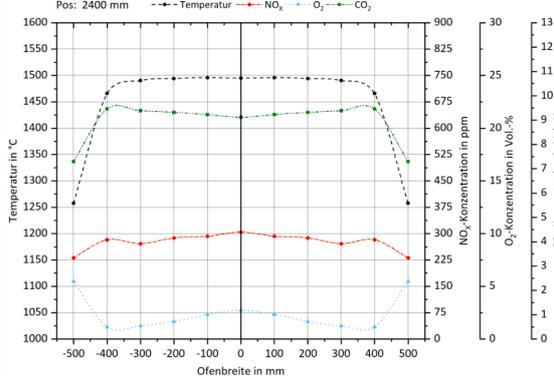
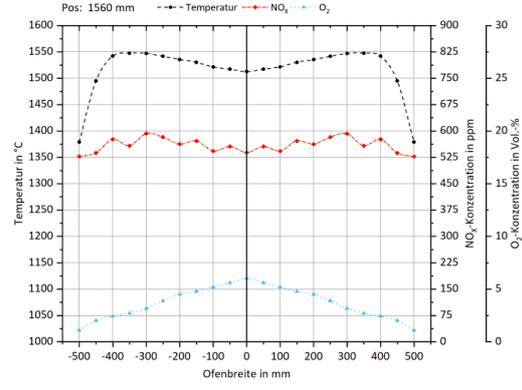
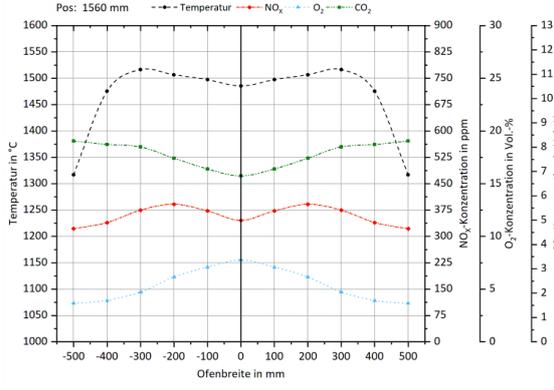
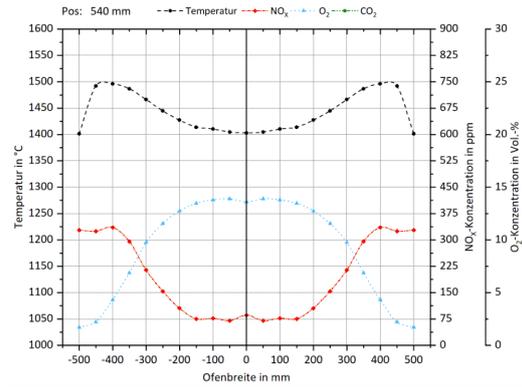
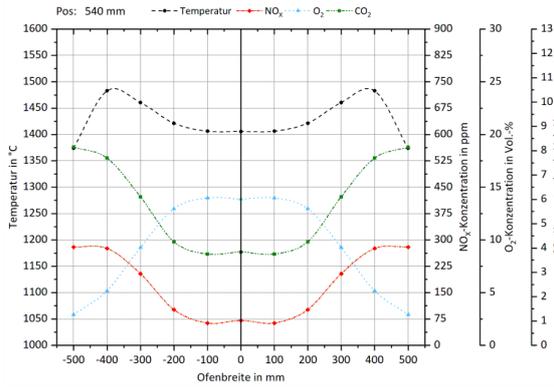
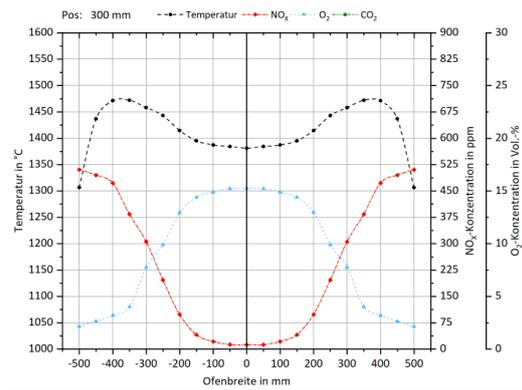
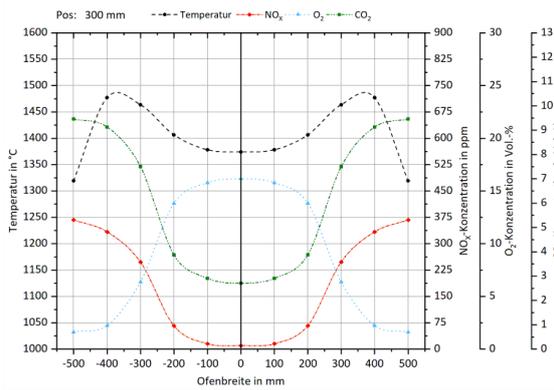
Abbildung 21 definiert und befinden sich in der vorderen Hälfte des Hochtemperaturversuchsofens. Bei einem Vergleich der Erdgasverbrennung (**Abbildung 23**, links) und der reinen Wasserstoffverbrennung (**Abbildung 24**, rechts) zeigen sich bei der Betrachtung der Messreihen an den ersten beiden Stützen ähnliche Konzentrations- und Temperaturverläufe. Der Randbereich der Messreihe der Erdgasverbrennung weicht aufgrund eines Falschlufteintrages über den jeweiligen Messstutzen deutlich von den Messwerten der Ofenmitte sowie von den Ergebnissen der reinen Wasserstoffmessung ab und sollte im Rahmen der Bewertung der Messergebnisse stets berücksichtigt werden. Unabhängig davon zeigen die erwähnten Diagramme an den ersten beiden Messstutzen sehr ähnliche Messwerte hinsichtlich der Temperatur- als auch der Spezieskonzentrationsverteilung. Eine deutliche Abweichung lässt sich jedoch bei der Betrachtung der Messwerte am Stutzen 11 beobachten. Die NO_x -Konzentration der Wasserstoffverbrennung liegt im Mittel um ca. Faktor 2 höher als bei der Verbrennung von Erdgas, trotz vergleichbarer Messwerte im Hinblick auf Temperatur und der lokalen Sauerstoffkonzentration. Werden darüber hinaus die lokalen NO -Konzentrationen der Messreihen bei der Verbrennung von Erdgas-Wasserstoffgemischen (**Abbildung 23 und 24**, rechts) betrachtet, zeigt sich auch hier ein analoges Verhalten, in der Form, dass erst ab dem Stutzen 11 ein deutlicher Anstieg der NO_x -Konzentration festzustellen ist. Ferner wird ab dem genannten Stutzen auch eine Abweichung der lokalen Ofenraumtemperatur deutlich, die sich im weiteren Verlauf (Stutzen 8, Pos: 2.400 mm) weiter ausprägt. In Anbetracht der Tatsache, dass bei dem beschriebenen Feuerungssystem die Vermischung der Medien erst im Ofenraum stattfindet und bewusst nachteilig ausgelegt ist, zeigen sich die Änderungen der Reaktionszonen in Form der lokalen Temperatur- und Spezieskonzentrationsverteilung erst nach einer gewissen Entfernung vom Feuerungssystem im Ofenraum. Die Messreihen an den Messstutzen 13 und 12A bilden somit die initialen Reaktionsprozesse der Medien ab. Dies erklärt den annähernd gleichen Verlauf der genannten Messwerte. Darüber hinaus zeigen sich im Rahmen der **Abbildungen 23 und 24** bei den Positionen 1.560 mm und 2.400 mm die oben beschriebenen Einflüsse der geänderten Impulsstromverhältnisse und Brenngaseigenschaften und führen zu deutlich abweichenden Messwerten der jeweiligen Messreihen.



0 Vol.-% H₂

10 Vol.-% H₂

Abbildung 23: Spezieskonzentrations- und Temperaturverteilung im Ofenraum in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils im Brenngasgemisch mit Erdgas H (0 Vol.-% H₂) und 10 Vol.-% H₂ (GWI)



50 Vol.-% H₂

100 Vol.-% H₂

Abbildung 24: Spezieskonzentrations- und Temperaturverteilung im Ofenraum in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils im Brenngasgemisch mit Erdgas H (50 und 100 Vol.-% H₂) (GWI)

6.2 Numerische Untersuchungen

Geometriemodellierung und Randbedingungen

Die Geometriemodellierung des GWI-Hochtemperaturofens ist in **Abbildung 25** dargestellt. Der Ofen ist 5 Meter lang, 1,2 Meter hoch und 1 Meter tief. Am Ofenaustritt befindet sich der Abgaskamin. Der Abgaskamin ist nicht auf der Stirnfläche zentriert, sondern etwas oberhalb der Ofenmittellinie positioniert. An der Ofenstirnwand befindet sich eine Underport-Anordnung, über die Luft mit einer Vorwärmtemperatur von 1.200 °C zugeführt wird, damit ähnliche Einströmbedingungen wie in einer regenerativen Glasschmelzwanne vorliegen. Der Brenner ist unterhalb vom Luftkanal positioniert.

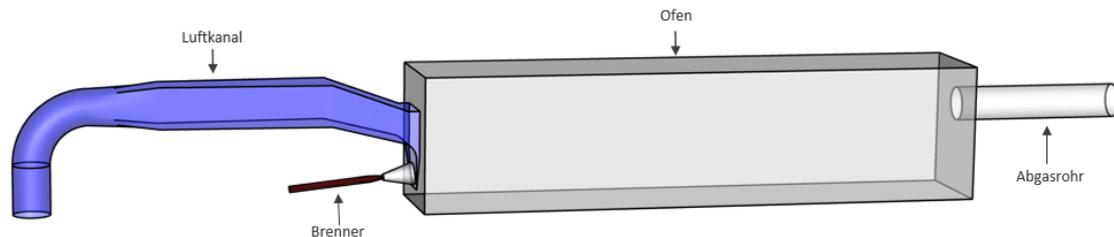


Abbildung 25: Geometrie des semiindustriellen Ofens mit Underport-Anordnung (GWI)

Der Brenner besteht aus zwei Lanzen, die das Aufteilen des gesamten Brenngasvolumenstroms in Kern- und Mantelgas erlauben. Im Auslegungspunkt sollen gemäß Herstellerangaben 40 Vol.-% über die Kernlanze und 60 Vol.-% über die Außenlanze zugeführt werden.

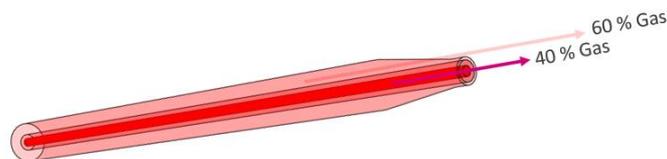


Abbildung 26: Skizze der Gaslanze (GWI)

Analog zu den experimentellen Versuchen erfolgt im Referenzzustand die Verbrennung von 500 kW Methan anstelle von Erdgas H bei einer Luftzahl von 1,15. Obwohl die Luftzahl für eine Anwendung in Glasschmelzwannen etwas hoch ist, wurde sie basierend auf messtechnischen Erfahrungen gewählt, um einen vollständigen Ausbrand im Prüfstand sicherzustellen. Da Wasserstoff und Methan einen unterschiedlichen Heizwert und Mindestluftbedarf aufweisen, führt die Zugabe von Wasserstoff zu Veränderungen der Betriebsparameter. Abhängig von der angewandten Regelungsstrategie können drei verschiedene Szenarien eintreten, siehe **Tabelle 3**.

Im ersten Szenario verfügt die Anlage über kein Regelungskonzept, was bedeutet, dass Gas- und Luftvolumenströme konstant bleiben. Die Zugabe von Wasserstoff führt in diesem Fall zu einer Abnahme der Brennerleistung, da der volumetrische Heizwert von Wasserstoff etwa dreimal geringer ist als der von Methan. Gleichzeitig steigt die Luftzahl an, da die Verbrennung von Wasserstoff weniger Luft benötigt. Im zweiten Szenario wird die Luftzahl durch eine Lambdaregelung konstant gehalten, während der Brenngasvolumenstrom unregelt bleibt. Im dritten Szenario verfügt die Anlage über ein separates Regelungskonzept für eine konstante Leistung und Luftzahl.

Tabelle 3: Betriebsbedingungen für verschiedene Regelungsstrategien bei H₂-Zumischung in Vol.-% (Air-Fuel)

| Wasserstoffanteil | Einheit | CH ₄ | 10 Vol.-% | 30 Vol.-% | 50 Vol.-% | H ₂ |
|-------------------|----------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| Vol. Heizwert | [MJ/m ³] | 35,89 | 33,38 | 28,36 | 23,34 | 10,79 |
| Szenario 1 | | | | | | |
| Leistung | [kW] | 500,00 | 465,00 | 395,10 | 325,10 | 150 |
| Luftzahl | [-] | 1,15 | 1,24 | 1,48 | 1,84 | 4,6 |
| Szenario 2 | | | | | | |
| Leistung | [kW] | 500,00 | 465,00 | 395,10 | 325,10 | 150 |
| Luftzahl | [-] | 1,15 | 1,15 | 1,15 | 1,15 | 1,15 |
| Szenario 3 | | | | | | |
| Leistung | [kW] | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| Luftzahl | [-] | 1,15 | 1,15 | 1,15 | 1,15 | 1,15 |

Im Folgenden werden die CFD-Ergebnisse diskutiert. Zur Verdeutlichung der Unterschiede werden der Referenzzustand (Methan) und der Betriebszustand bei Einsatz von einem 50/50-CH₄-H₂-Gemisch gegenübergestellt.

Temperaturverteilungen

Die Ofentemperatur wirkt sich auf den Wärmeeintrag in das Material, die Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Stickoxiden sowie auf die Abgaszusammensetzung aus. **Abbildung 27** zeigt die Temperaturverteilung für verschiedene Szenarien. Im Referenzzustand (Methanverbrennung) erreicht die Flammentemperatur 2.035 °C, während die Ofentemperatur etwa 1.500 °C beträgt. Zu sehen sind die langen Flammen, die tatsächlich bis in den Abgaskanal hineinschlagen. Das ist an den Strähnen mit den hohen Temperaturen gut zu erkennen. Die Auswertung zeigt, dass bei H₂-Zumischung Änderungen auftreten, wenn keine vollständige Regelung vorhanden ist (Szenario 1 und Szenario 2). In beiden Szenarien sinkt die Brennerleistung von 500 kW auf 325 kW, was einer Abnahme von etwa 35 % entspricht und zu einer Abkühlung des Ofens führt. Die Verhältnisse im Ofen bleiben beim Gaswechsel ungefähr konstant, wenn Brennerleistung und Luftzahl durch ein entsprechendes Regelungskonzept konstant gehalten werden (Szenario 3).

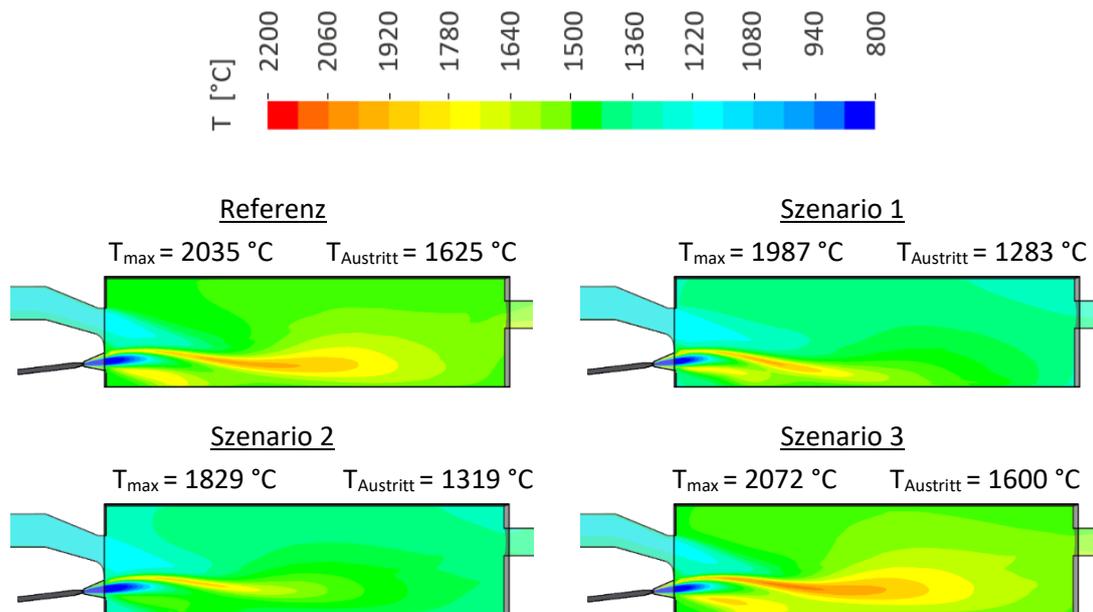


Abbildung 27: Temperaturverteilungen im Ofen (Air-Fuel) (GWI)

Ein ähnliches Temperaturverhalten liegt auch bei anderen Erdgas-H₂-Gemischen vor. Die Unterschiede sind umso ausgeprägter, je höher der Wasserstoffanteil im Brennstoff ist.

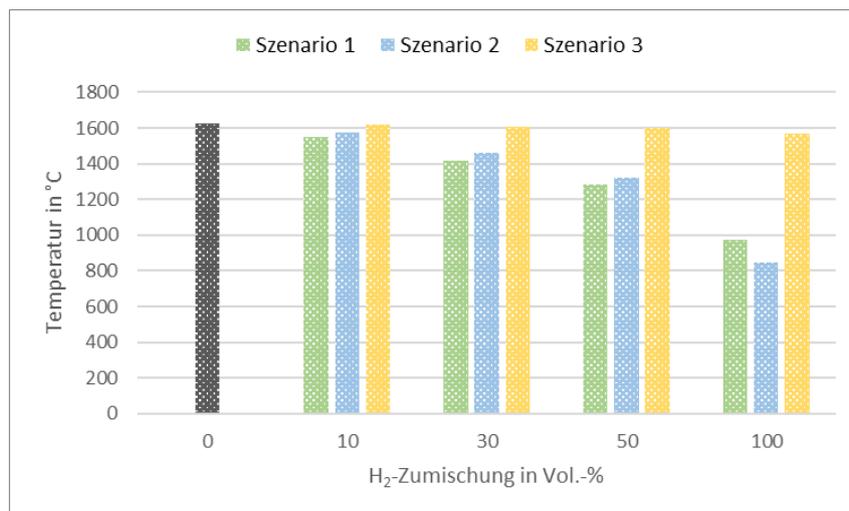


Abbildung 28: Temperaturen im Ofen für verschiedene Szenarien und H₂-Zumischungen (Air-Fuel) (GWI)

CO-Verteilung und O₂-Verteilung

Die CO- und O₂-Konzentrationen (**Abbildung 29**) verlaufen entgegengesetzt. In sauerstoffreichen Zonen ist kaum oder kein CO nachweisbar, während in sauerstoffarmen Verbrennungszonen das Kohlenstoffmonoxid nicht zu Kohlenstoffdioxid oxidieren kann. Im Referenzzustand und in den Szenarien 2 und 3 ist die Luftzahl gleich, weshalb CO ähnlich ausgeprägt ist. In Szenario 1 hingegen steht lokal mehr Sauerstoff zur Verfügung, was zu einer schnelleren Oxidation von CO zu CO₂ führt, wie an den kürzeren CO-Strahlen ersichtlich ist. Die CO-Konzentration im Kamin dient als Indikator zur Beurteilung der Verbrennung hinsichtlich des vollständigen Ausbrands. Gleichzeitig ermöglicht Kohlenstoffmonoxid die Visualisierung der Flamme, da bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe zunächst Kohlenstoffmonoxid in der Verbrennungszone entsteht, das in der Folgereaktion rasch zu Kohlenstoffdioxid reagiert, wenn ausreichend Sauerstoff lokal verfügbar ist. Die CO-Visualisierung deutet auf lange Flammen

hin. Ähnlich wie im Temperaturbild ist auch hier erkennbar, dass die Flammen teilweise bis in den Abgaskanal reichen. Dies ist auf die Underport-Anordnung zurückzuführen, bei der bewusst eine schlechte Mischung zwischen Brenngas und Oxidator erzeugt wird. In den **Abbildungen 29** und **30** ist zu sehen, wie die Luftmenge die Strömung insgesamt nach unten drückt und die Flamme zum Ofenboden lenkt. Grundsätzlich lässt sich erkennen, dass Wasserstoffflammen bei gleichen Betriebsbedingungen kürzer sind (vgl. Szenario 3 in **Abbildung 30**).

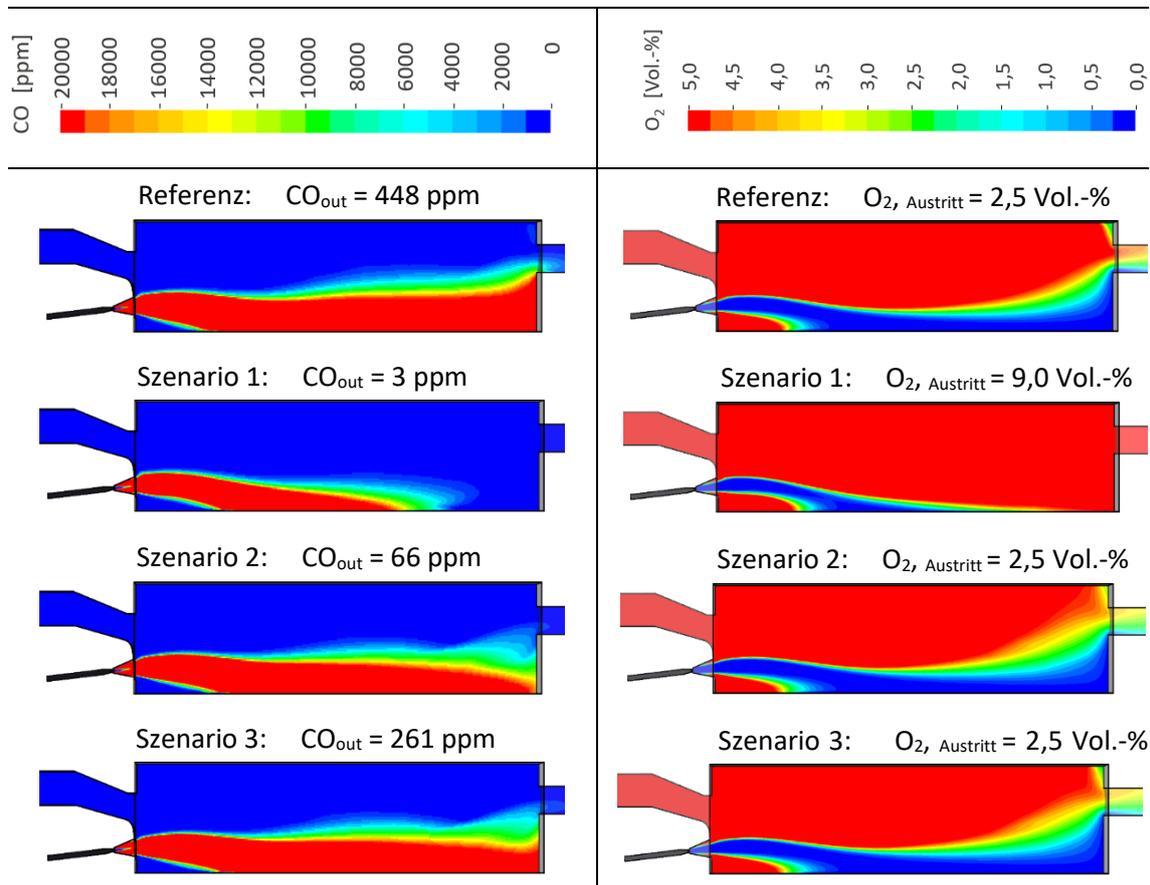


Abbildung 29: CO- und O₂-Verteilungen im Ofen (Air-Fuel) (GWI)

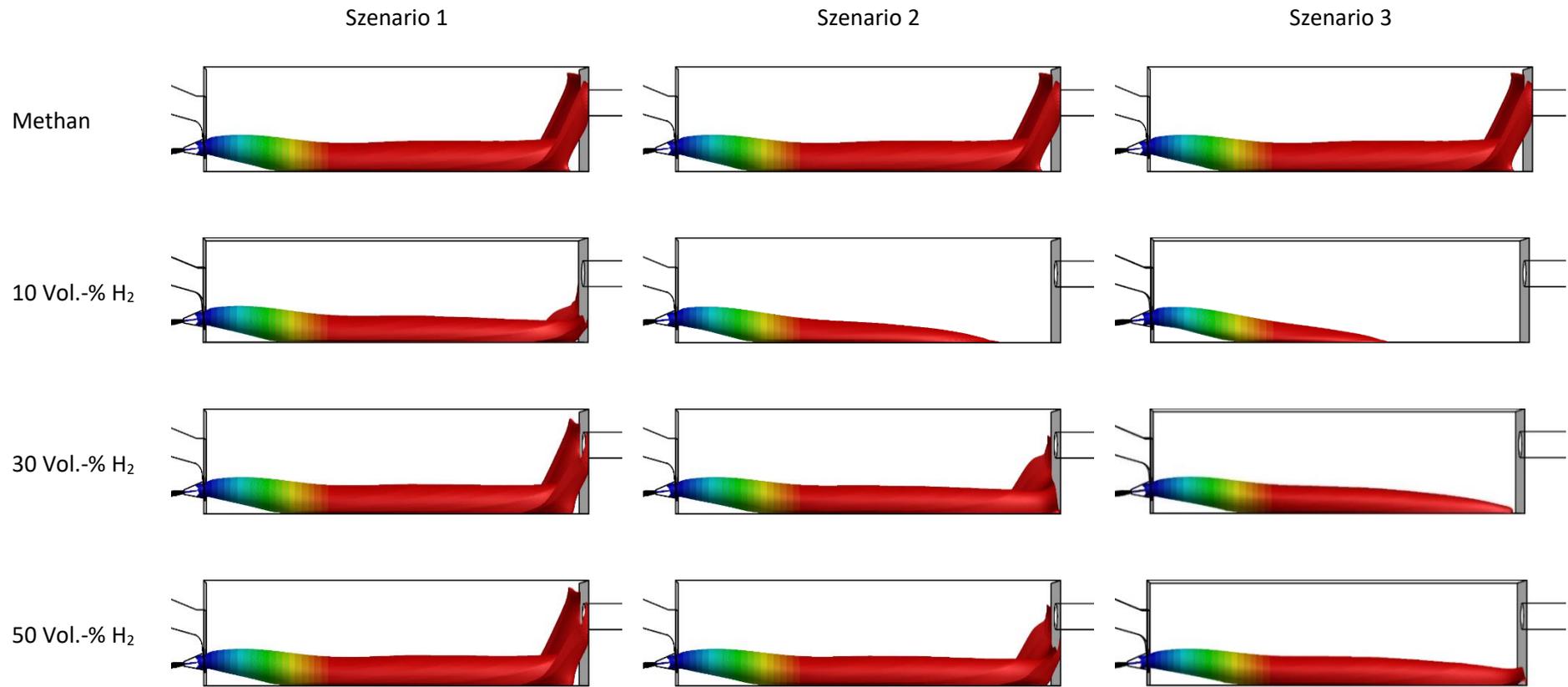
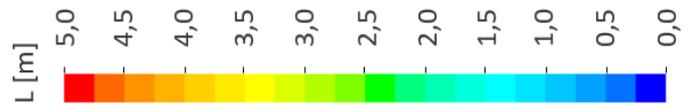


Abbildung 30: Flammvisualisierungen durch Isosurfaces bei 20.000 ppm CO trocken (Air-Fuel) (GWI)

Wärmestrom

Der Wärmestrom ist die thermische Energie pro Zeiteinheit, die zum Schmelzen des Materials auf das Gut übertragen wird, auch als Nutzleistung bezeichnet. Da im vorliegenden Fall kein Schmelzgut im Ofen vorhanden ist, wird zur Bewertung der Nutzleistung der Wärmestrom über die Wände als Äquivalent herangezogen. **Abbildung 31** zeigt den Wärmestrom über die Wände von verschiedenen CH₄-H₂-Gemischen bei unterschiedlicher Regelungsstrategie. In den Szenarien 1 und 2 führt eine unzureichende Regelungsstrategie zu Leistungsverlusten und somit zu einer potentiellen Produktbeeinflussung. Der Leistungsverlust nimmt mit steigendem Wasserstoffzumischungsgrad im Brenngas zu. Lediglich in Szenario 3 können die erforderlichen Nutzleistungen erzielt werden. In Szenario 3 steigt die Nutzleistung sogar leicht an, da Wasserstoff bei gleicher Luftzahl eine höhere Verbrennungstemperatur aufweist. Das bedeutet, der Ofen wird heißer, wodurch höhere Leistungsübertragungen durch Strahlung möglich sind. Insgesamt unterstreicht diese Analyse die Notwendigkeit eines ausgeklügelten Regelungskonzepts, um die Produktqualität zu garantieren.

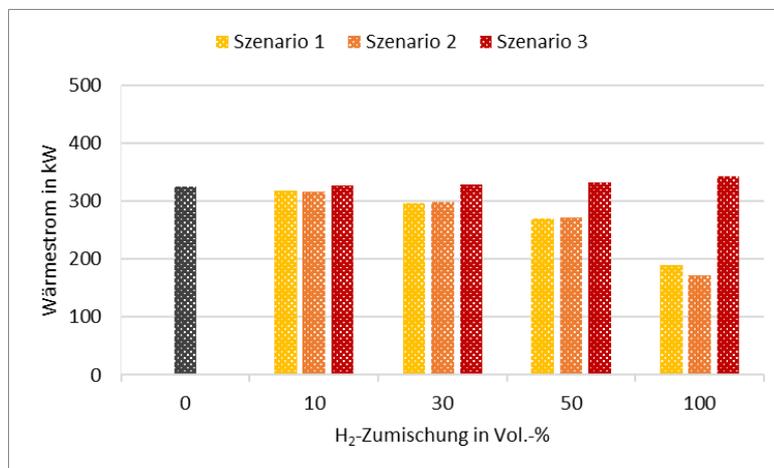


Abbildung 31: Wärmeströme über die Ofenwände (Air-Fuel) (GWI)

Feuerungstechnischer Wirkungsgrad und Prozesseffizienzfaktor

Zur Bewertung der Effizienz eines Verbrennungssystems wird üblicherweise der feuerungstechnische Wirkungsgrad η herangezogen, welcher letztendlich das Verhältnis Nutzleistung zu aufgebrachtener Brennstoffleistung beschreibt [36]. Dabei steht ein höherer Wirkungsgrad in direktem Zusammenhang mit einer erhöhten Übertragung von Wärmeleistung in das Gut und einer geringeren Abgasleistung (**Gleichung 6.1**).

$$\eta_{\text{FWG}} = 1 - q_A = 1 - \frac{\dot{m}_{\text{Abgas}} \cdot h_{\text{Abgas}} - \dot{H}_{\text{Luft}}}{\dot{Q}_{\text{Brenner}}} \quad \text{Gl. 6.1}$$

In **Abbildung 32** sind die Ergebnisse zusammengefasst. Zwei wesentliche Punkte fallen insbesondere auf. Der feuerungstechnische Wirkungsgrad steigt in den Szenarien 1 und 2 von 66 % (Methan) auf 83 % (50 Vol.-% H₂-Zumischung) an. In Szenario 3 hingegen ist der feuerungstechnische Wirkungsgrad nahezu konstant. Eine Beurteilung der Effizienz allein anhand des feuerungstechnischen Wirkungsgrads verleitet also zu einer fehlerhaften Bewertung des Prozesses. Sowohl die Ofenraumtemperatur als auch der Wärmeeintrag in das Gut werden bei mangelnder Regelungsstrategie negativ beeinflusst (vgl. **Abbildung 28** und **Abbildung 31**). Diese Aspekte werden bei der Definition des feuerungstechnischen Wirkungsgrads nicht berücksichtigt.

Die Aufrechterhaltung der Ofenraumtemperatur ist entscheidend, um die erforderlichen Wärmeströme in das Gut zu gewährleisten. Andernfalls kann es zur Produktionsausschuss und -fehlern kommen. Für eine angemessene Bewertung des Systems, wird der so genannte Prozesseffizienzfaktor (PEF) eingeführt. Der PEF beschreibt das Verhältnis der Nutzleistung bei Verwendung von H₂-CH₄-Gemischen zur Nutzleistung im Referenzzustand [37]. Für die Analyse wird der Wandwärmestrom als Äquivalent zur Nutzleistung herangezogen. Die Auswertung ist auf der rechten Seite in **Abbildung 32** zu sehen. Während der PEF in den Szenarien 1 und 2 mit steigendem Wasserstoffzumischungsgrad abnimmt, bleibt er in Szenario 3 etwa konstant. Bei 50 Vol.-% H₂ im Gasgemisch fällt der PEF in den Szenarien 1 und 2 um 17 bzw. 9 Prozentpunkte. An der Stelle sei erwähnt, dass durch eine konstante Luftvorwärmtemperatur von 1.200 °C ein unphysikalischer Wirkungsgrad in Szenario 1 und 2 bei Einsatz von reinem Wasserstoff resultiert. In beiden Fällen ist das Produkt ($\dot{m}_{\text{Abgas}} \cdot h_{\text{Abgas}}$) in Gl. 6.1 deutlich kleiner als die Luftenthalpie. Die Abgastemperatur sinkt erheblich, da die Brennerleistung stark reduziert wird (vgl. Tabelle 3). In einer realen Anlage kann die hier angenommenen Luftvorwärmtemperatur von 1.200 °C nicht erreicht werden.

Der PEF führt zu ähnlichen Schlussfolgerungen wie die Analyse der Temperatur oder der Nutzleistung. Werden Leistung und Oxidatorzahl durch eine entsprechende Regelungsstrategie konstant gehalten, bleiben die Prozessbedingungen auch bei Zugabe von H₂ erhalten.

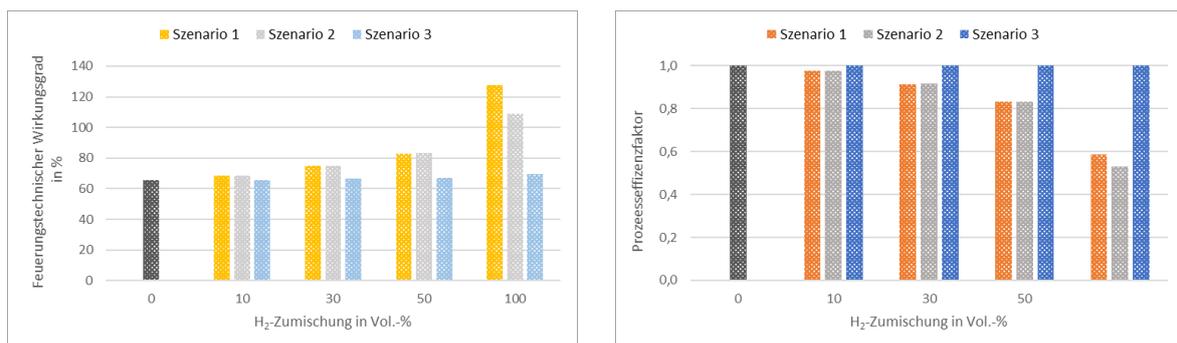


Abbildung 32: Feuerungstechnischer Wirkungsgrad und Prozesseffizienzfaktor für verschiedene Regelungsstrategien (Air-Fuel) (GWI)

NO_x-Emissionen

Thermische Stickoxide entstehen in Gegenwart von Stickstoff und Sauerstoff in Kombination mit hohen Temperaturen. Wie in **Abbildung 9** gezeigt, liegt die adiabate Flammentemperatur von Wasserstoff etwa 200 °C über der von Methan (Erdgas) bei einer Verbrennung mit Luft.

Messtechnisch bedingt wird bei Abgasmessungen die Probe vor der Konzentrationsmessung getrocknet. Dies führt zu einer Verringerung der Bezugsgröße, da mit steigendem H₂-Gehalt im Brennstoff der zu kondensierende Wasserdampfanteil im Abgas zunimmt. Dieser Umstand kann zu einer signifikanten Verzerrung der Emissionen führen [38] [39] [40]. Wie in **Abbildung 33** zu sehen ist, suggerieren die Angaben in [ppm] (Teilchen pro Million) im trockenen Zustand höhere NO_x-Emissionen bei der Zugabe von Wasserstoff im Brennstoff als in [mg/MJ] emittiert werden. Die konventionelle Darstellung in [ppm], bezogen auf das trockene Abgas, ist daher irreführend. An der Stelle erlauben die energiebezogenen NO_x-Emissionen einen fairen Vergleich. Es sei erwähnt, dass die vorliegenden Ergebnisse kein allgemeines NO_x-Verhalten aufzeigen. Das NO_x-Verhalten ist stets brennerspezifisch. Die Ergebnisse sollen viel mehr die Notwendigkeit unterstreichen, NO_x-Emissionen in mg/MJ anzugeben, anstatt der

üblichen Konzentrationseinheiten, da letztere mit zunehmenden Wasserdampfgehalt in H₂-CH₄-Gemischen die Vergleichbarkeit verzerren.

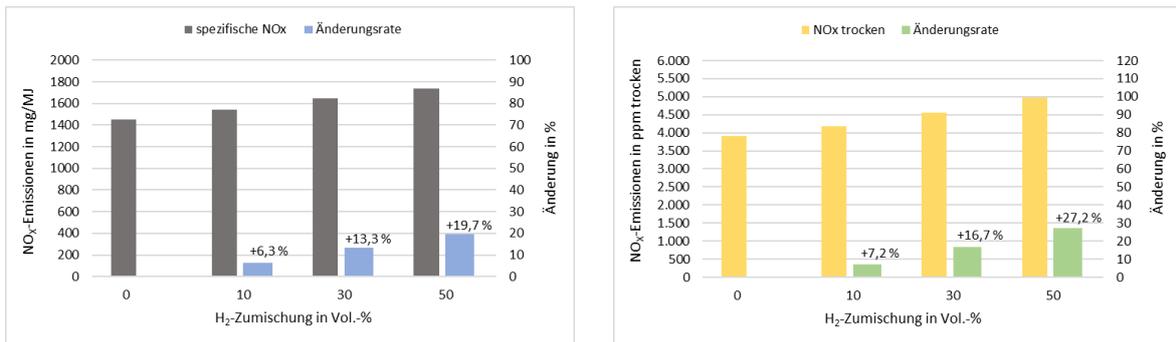


Abbildung 33: NO_x-Emissionen bei einer Air-Fuel-Feuerung

7 Verbrennung von Erdgas-H₂-Gemischen mit Sauerstoff

7.1 Experimentelle Untersuchungen

Versuchsöfen und Versuchsdurchführung

Die messtechnischen Versuche wurden am Hochtemperaturofen des GWI durchgeführt. Der Ofen ist mit einem Querschnitt von 1,2 x 1 m sowie einer Länge von 5 Meter dimensioniert. Zur Vermeidung von Wandschädigungen sind im Ofen fünf Kühlrohre installiert, die bei Bedarf die Energie abführen. Diese Rohre sind horizontal oberhalb des Ofenbodens hintereinander angeordnet. An der Ofenstirnwand befindet sich ein handelsüblicher Oxyfuel-Brenner, der von einem Brennerhersteller im Rahmen des Projektes bereitgestellt wurde. Der Brenner ist zentriert und horizontal ausgerichtet, verfügt über eine Zentrallanze und eine Außenlanze zur Zufuhr von Brenngas bzw. Sauerstoff. Der Versuchsstand ist mit einer umfassenden Regelungs- und Steuerungseinheit ausgestattet, die das Einstellen von verschiedenen Medienströme ermöglicht. Zudem ist eine Gasmischanlage vorhanden, mit der beliebige Erdgas-Wasserstoff-Gemische vorbereitet werden können. Ein Steuerungs- und Datenerfassungssystem ermöglicht die Echtzeitüberwachung und -steuerung sämtlicher Prozessparameter zur Erfassung experimenteller Daten. Diese integrierten Elemente schaffen eine umfassende Plattform zur Analyse und Optimierung von Verbrennungsprozessen.

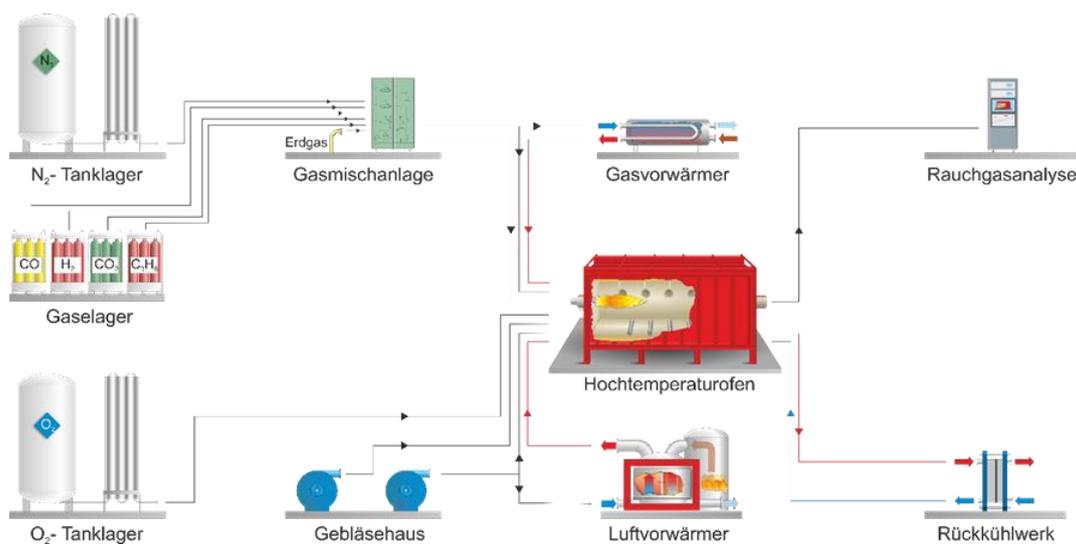


Abbildung 34: Schema der Versuchsofenanlage mit Infrastruktur (Quelle: GWI)

Es wurden mehrere Messreihen durchgeführt, um die Auswirkungen von Erdgas-H₂-Gemischen (mit 10, 30 und 50 Vol.-% H₂-Anteil) sowie reinem Wasserstoff zu untersuchen. Bei Schwankungen in der Gaszusammensetzung aufgrund von Wasserstoffzumischung können, abhängig vom Regelungskonzept der Anlage, unterschiedliche Betriebszustände auftreten. Der Schwerpunkt dieser Analyse lag ausschließlich auf Anlagen, die über ein Regelungskonzept sowohl für Brenngas und Oxidator verfügen. Die Entscheidung für dieses Szenario wurde getroffen, da nur in diesem Fall theoretisch die erforderlichen Prozesstemperaturen erreicht werden können. Zur Bewertung der Möglichkeit, Wasserstoff dem Erdgas beizumischen, wurden zusätzliche Faktoren wie Flammenlänge sowie CO- und NO_x-Emissionen näher untersucht.

Tabelle 4: Betriebsparameter (Oxy-Fuel Versuche)

| | |
|-----------------|-------------|
| Brennerleistung | 366 kW |
| Oxidatorzahl | 1,07 – 1,13 |

Ergebnisse

Die Messungen am Kamin sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

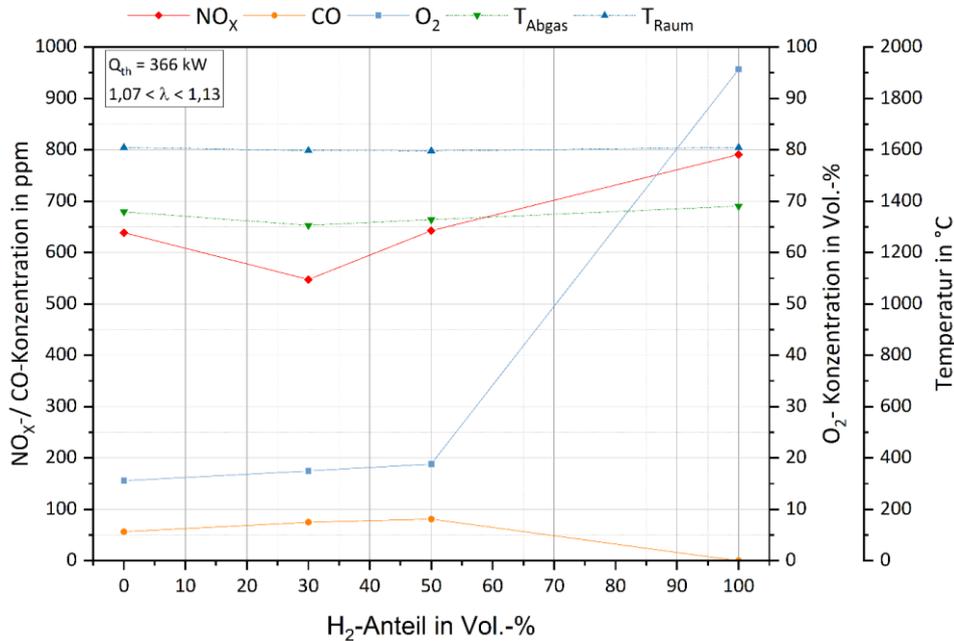


Abbildung 35: Temperatur und Rauchgaszusammensetzung für verschiedene Erdgas-Wasserstoff-Gemische (Quelle GWI)

Unter der Berücksichtigung, dass im Rahmen von messtechnischen Möglichkeiten das Abgas trocken gemessen wird, weist der Messwert von ca. 95 Vol.-% O₂ im trockenen Abgas auf eine sehr gute Messung hin, da der theoretische Wert bei 100 Vol.-% O₂ im Abgas liegt und das Abgas quasi ausschließlich aus Wasserdampf besteht. Die **Abbildung 35** verdeutlicht, dass bei gleichbleibender Leistung und Oxidatorzahl durch eine ausgeklügelte Regelungsstrategie die Temperaturen im Ofen/Abgas nahezu konstant bleiben. Die NO_x-Konzentrationen hingegen variieren. Eine allgemeine Aussage bezüglich des NO_x-Verhaltens bei Zugabe von H₂ ist schwierig, da die Tendenzen variieren können. Bei einer H₂-Zumischung von 30 Vol.-% im Brenngas sinken die NO_x-Emissionen, während sie bei 50 Vol.-% H₂ ansteigen. Das Hauptkriterium hierbei ist nicht die adiabate Flammentemperatur, da diese in Oxy-Fuel-Verbrennungen für Erdgas und Wasserstoff annähernd gleich groß sind (vgl. **Abbildung 9**), sondern die Stickstoffmenge im Brenngas in Verbindung mit dem verwendeten Brennerdesign. Abhängig von der Mischungsintensität, also vom Impulsverhältnis zwischen Brenngas und Oxidator, resultieren lokal unterschiedliche Höchsttemperaturen in Kombination mit verfügbarem N₂ und O₂, was die NO_x-Bildung fördern oder hemmen kann. Neben dem N₂-Anteil im Brenngas spielt Falschluff eine entscheidende Rolle. Wenn reiner Wasserstoff mit reinem Sauerstoff interagieren würde, gäbe es keine Stickstoffquelle und somit kein NO_x. Die Tatsache, dass immer noch NO_x im Abgas vorhanden ist, ist darauf zurückzuführen, dass Falschluff, und damit N₂, ins System gelangt. Dieser "Fehler" beeinflusst auch die Tendenzen und erschwert die zuverlässige Vorhersage der NO_x-Emissionen in Oxyfuel-Anwendungen. Ein Grund z. B. ist, dass im Vergleich zu Gas-Luft-Verbrennungen geringere Volumenströme bei Oxyfuel-Prozessen vorhanden sind, was zu erheblich geringeren Ofenraumdrücken führt und somit das Eindringen von

Falschluff durch kleinste Öffnungen begünstigt. Dies ist auch ein Problem bei industriellen Anlagen. [41]

Neben den Abgasmessungen wurden innerhalb des Ofens weitere 2D-Messungen durchgeführt, um ein umfassendes Verständnis für das Verbrennungsverhalten im Ofen zu erhalten. Hierzu wurden Temperatur- sowie die Spezieskonzentrationen auf einer Ebene im Ofenraum erfasst. Die Ebene ist horizontal auf Höhe der Brennerachse ausgerichtet. Die Versuchsdurchführung wurde bereits im **Kapitel 6.1** beschrieben und gehört zum Standardvorgehen bei der Analyse von Verbrennungsvorgängen. Die Ergebnisse ermöglichen die Visualisierung von Temperatur und Spezieskonzentrationen im Ofen. Die CO-Konzentrationen in **Abbildung 36** deuten darauf hin, dass die Flammenlänge bei Zugabe von Wasserstoff nicht signifikant verändert wird, wenn die Medienströme geregelt werden.

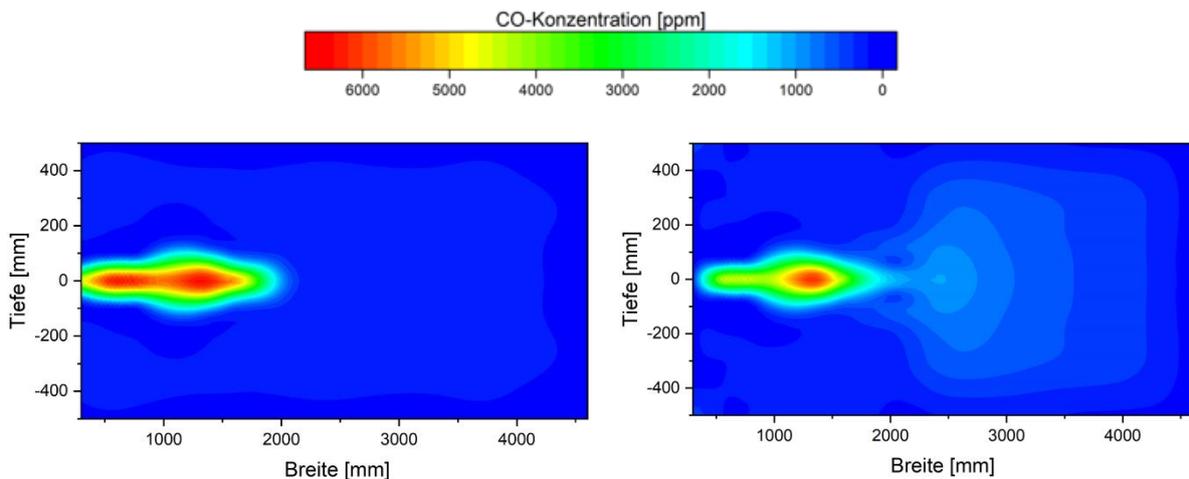


Abbildung 36: CO-Konzentrationen bei Verbrennung von Erdgas (links) und eines Erdgas-H₂-Gemisches (rechts) mit einem H₂-Anteil von 30 Vol.-% (2D-Feldmessung, Oxy-Fuel-Feuerung) (GWI)

Abbildung 37 zeigt die O₂-Konzentrationen im Ofenraum. Genau wie bei den CO-Konzentrationen lässt sich die grundsätzliche die Struktur der Flamme auch bei einer 30 Vol.-% H₂-Zugabe wiedererkennen.

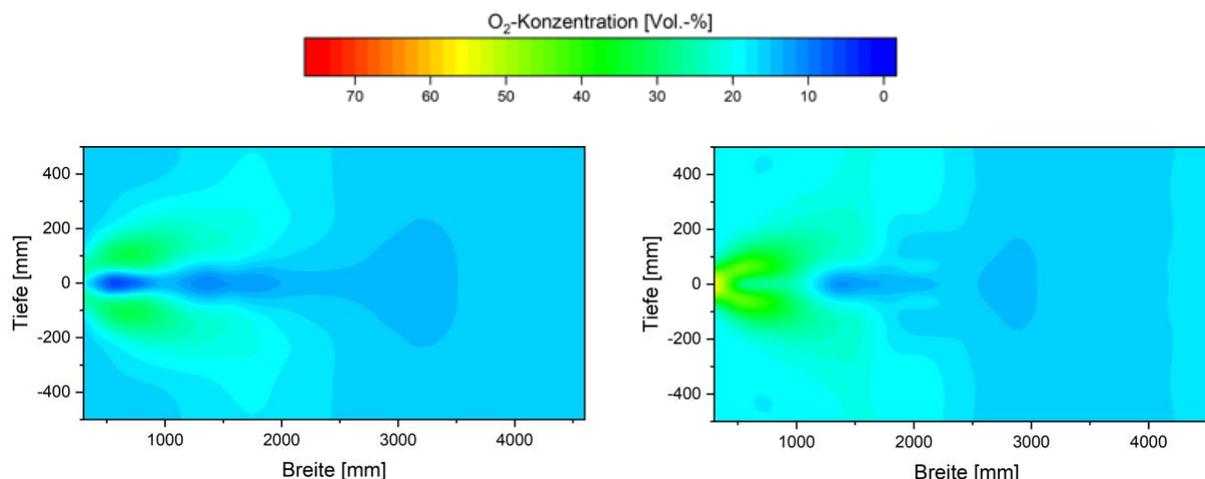


Abbildung 37: O₂-Konzentrationen bei Verbrennung von Erdgas (links) und eines Erdgas-H₂-Gemisches (rechts) mit einem H₂-Anteil von 30 Vol.-% (2D-Feldmessung, Oxy-Fuel-Feuerung) (GWI)

7.2 Numerische Untersuchungen

Geometriemodellierung und Randbedingungen

Die Geometriemodellierung des GWI-Hochtemperaturprüfstands ist in **Abbildung 38** dargestellt. Der Ofen ist mit 5 x 1,2 x 1 Meter dimensioniert. Das Abgasrohr am Ofenaustritt ist etwas oberhalb der Ofenmittellinie positioniert. Der Oxy-Fuel-Brenner ist horizontal ausgerichtet und in der Mitte der Stirnwand positioniert. Es handelt sich dabei um einen Rohr-in-Rohr-Brenner eines Mitgliedes des projektbegleitenden Ausschusses.

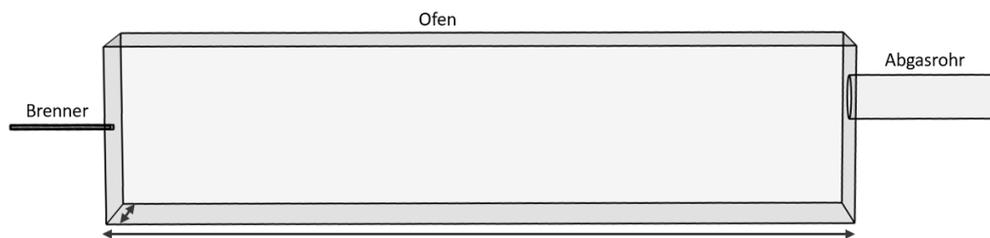


Abbildung 38: Modellierung des VerbrennungsOfens (Oxy-Fuel) (GWI)

Im regulären Betrieb erfolgt die Verbrennung von Erdgas (Methan) zur Erzeugung von Wärme. Die Brennerleistung und Oxidatorzahl betragen 366 kW und 1,1. Bei volumetrischer Zugabe von Wasserstoff zum Erdgas können, abhängig vom Regelungskonzept an der Anlage, drei unterschiedliche Betriebszustände resultieren. Erstens, wenn die Anlage keine spezifische Regelungsstrategie aufweist, bleiben die Medienvolumenströme auch nach Zugabe von Wasserstoff konstant (Szenario 1). Zweitens, die Anlage ist oxidatorgeregelt (Szenario 2), d. h. der Luftvolumenstrom wird hinsichtlich der eingestellten Oxidatorzahl angepasst, während der Brenngasvolumenstrom unverändert bleibt. Im dritten Szenario liegt ein Regelungskonzept vor, welches die Regelung beider Medienvolumenströme ermöglicht, so dass zu jedem Zeitpunkt konstante Brennerleistung und konstante Oxidatorzahl vorliegen (Szenario 3). In **Tabelle 5** sind die Betriebsdaten in den drei Zuständen für verschiedene CH₄-H₂-Gemische angegeben.

Tabelle 5: Betriebsbedingungen für verschiedene Regelungsstrategien bei H₂-Zumischung in Vol.-% (Oxy-Fuel)

| | Einheit | CH ₄ | 10 Vol.-% | 30 Vol.-% | 50 Vol.-% | H ₂ |
|-------------------|----------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| Vol. Heizwert | [MJ/m ³] | 35,89 | 33,38 | 28,36 | 23,34 | 10,79 |
| <u>Szenario 1</u> | | | | | | |
| Leistung | [kW] | 366 | 340 | 289 | 238 | 110 |
| Oxidatorzahl | [-] | 1,1 | 1,19 | 1,42 | 1,76 | 4,40 |
| <u>Szenario 2</u> | | | | | | |
| Leistung | [kW] | 366 | 340 | 289 | 238 | 110 |
| Oxidatorzahl | [-] | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| <u>Szenario 3</u> | | | | | | |
| Leistung | [kW] | 366 | 366 | 366 | 366 | 366 |
| Oxidatorzahl | [-] | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |

CFD-Ergebnisse

Die Temperatur im Ofen gehört mit zu den wichtigsten Kriterien, da sie die Produktqualität beeinflusst. **Abbildung 39** verdeutlicht, dass bei Zugabe von Wasserstoff die Ofentemperatur konstant bleibt, wenn

Brennerleistung und Oxidatorzahl nachgeregelt werden (Szenario 3). Bei fehlender (Szenario 1) oder einer Teilregelung (Szenario 2) hingegen treten erhebliche Veränderungen der Temperaturverteilung bei der Wasserstoffzumischung auf. Der volumetrische Heizwert von Wasserstoff ist ca. drei Mal kleiner als von Methan, woraus stets eine geringere Brennerleistung bei fehlender Brennstoffregelung resultiert. In dem dargestellten Fall sinkt bei einer Zugabe von 50 Vol.-% H₂ die Brennerleistung von 366 kW auf 238 kW, also um etwa 35 %, und der Ofen kühlt ab. Eine weitere Auffälligkeit sind die Höchsttemperaturen in Szenario 1, die durch das Strömungsverhältnis in Verbindung mit dem verfügbaren Sauerstoff (Lambda 1,76) in der Reaktionszone begünstigt werden. Dies ermöglicht lokal höhere Turbulenzen, die zu einer verbesserten Durchmischung und somit zu einer intensiveren Reaktion in der Reaktionszone führen. Anders als in Air-Fuel-Anwendungen sind hier die Unterschiede von Szenario 1 zu Szenario 2 geringfügiger, da der Aufwärmprozess von Überschusoxidator und Dissoziationseffekte sich gegenseitig weitestgehend kompensieren.

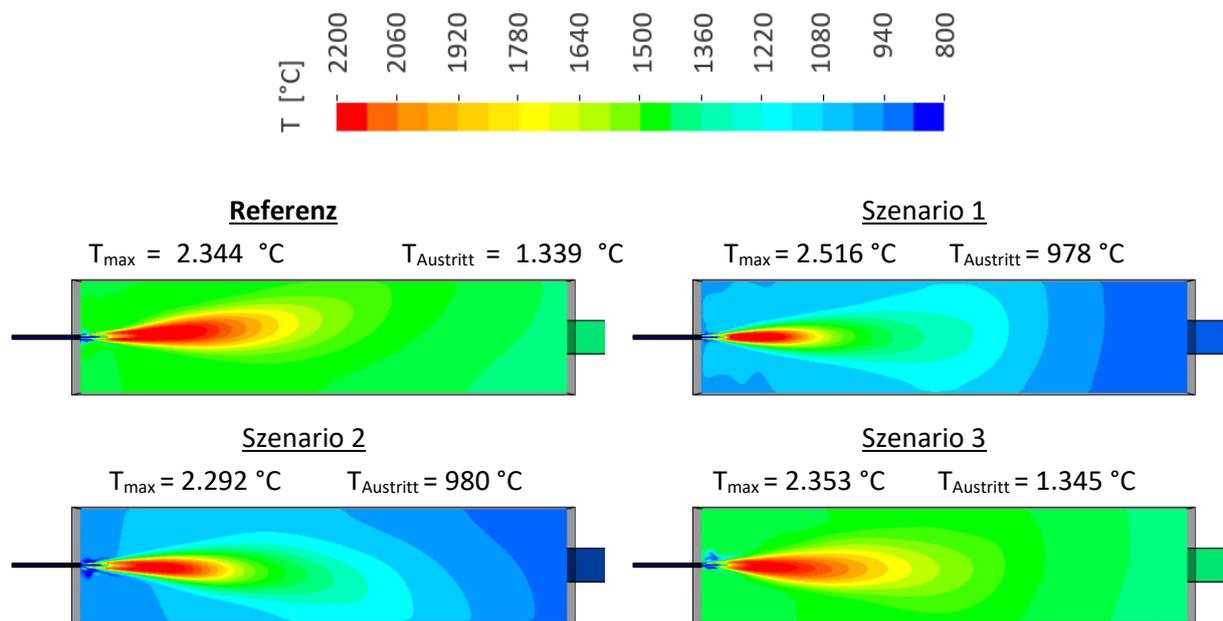


Abbildung 39: Temperaturverteilungen im Ofen (Oxy-Fuel) (GW1)

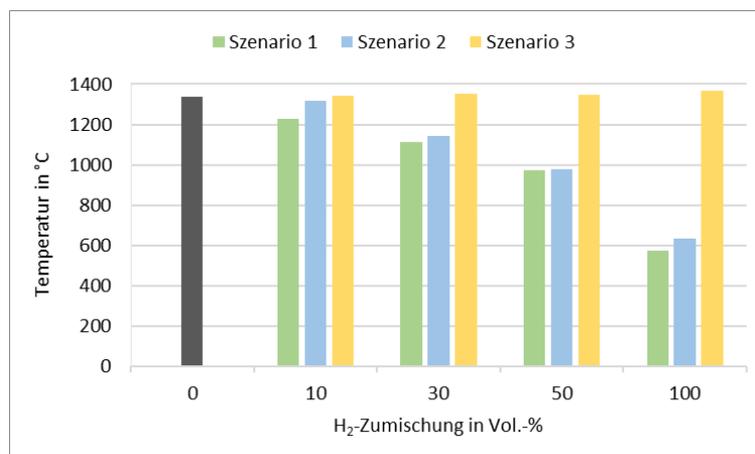


Abbildung 40: Temperaturen am Ofenaustritt für verschiedene Regelungsstrategien (Oxy-Fuel) (GW1)

CO-Verteilung und O₂-Verteilung

In einer Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen wie Methan entsteht in der Flamme zunächst Kohlenmonoxid (CO), das unter der Bedingung, dass ausreichend Sauerstoff lokal vorhanden ist,

in einer Folgereaktion weiter zu Kohlendioxid (CO₂) oxidiert. Die Verteilung von CO im Ofen dient daher als Indikator für die Visualisierung der Flamme. **Abbildung 41** zeigt, dass bei einer Regelung von Brennerleistung und Oxidator die Flamme weitgehend stabil bleibt. Ein Vergleich zwischen den Szenarien 1 und 2 verdeutlicht den Einfluss des Sauerstoffangebots auf die CO-Konzentration. Je größer die Sauerstoffmenge im System ist, desto weniger CO wird produziert bzw., desto schneller oxidiert das CO zu CO₂.

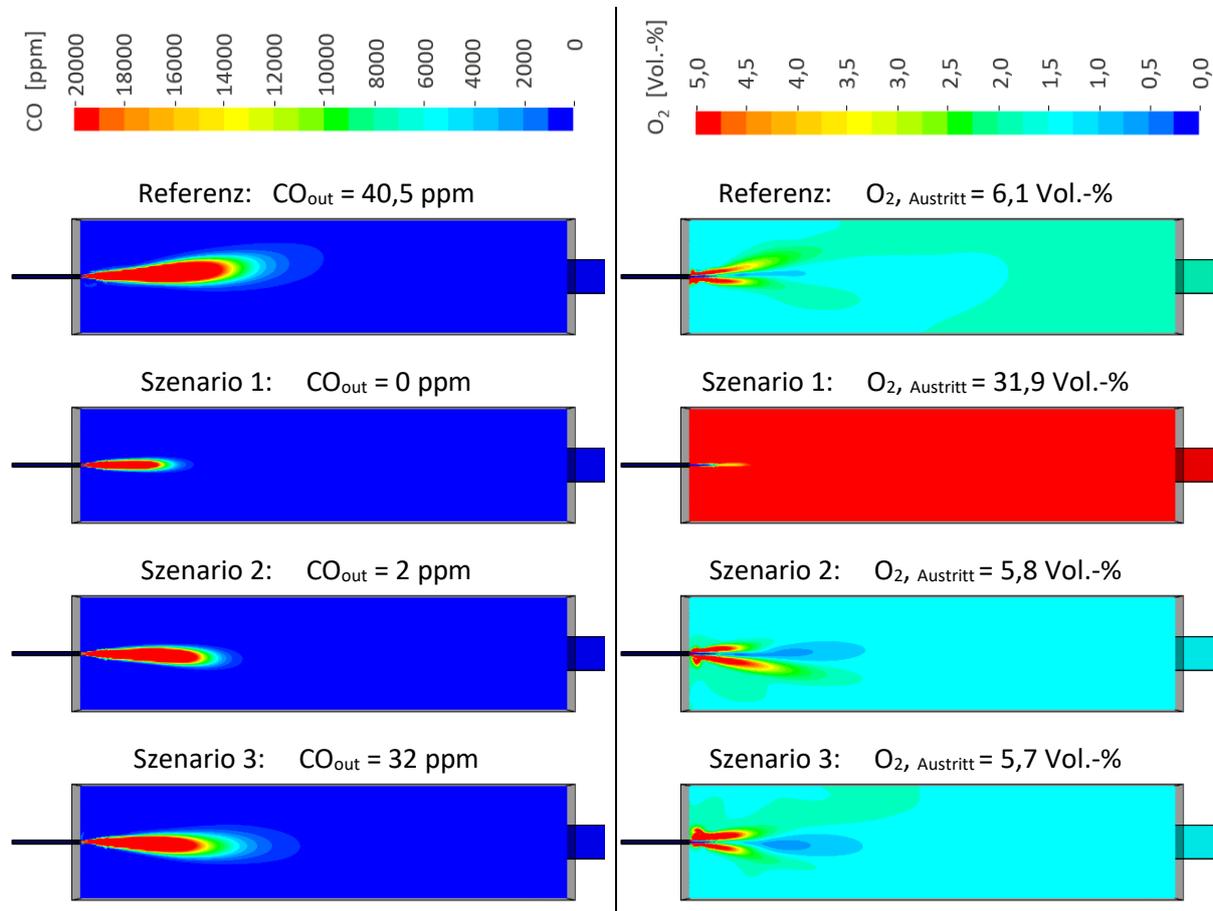


Abbildung 41: CO- und O₂-Verteilungen im Ofen (Oxy-Fuel) (GWI)

Flammenlänge

Die Flammenlänge und -form üben einen signifikanten Einfluss auf den Verbrennungsprozess und die Qualität der erzeugten Produkte aus. Die Flammenlänge bestimmt die räumliche Verteilung des Wärmeeintrags in das Material sowie die Temperaturverteilung im Ofen. Ein weiterer relevanter Aspekt betrifft den direkten Kontakt zwischen der Flamme und den Ofenwänden oder dem Material. Bei zu langen Flammen besteht die Gefahr von Schädigungen durch den Kontakt mit den Ofenwänden oder dem Material. In **Abbildung 42** sind die Flammen bei einer Wasserstoffzumischung von 10, 30 und 50 Vol.-% für die drei unterschiedlichen Szenarien dargestellt. Zur Visualisierung der Flammen wurde entsprechend den CO-Bildern eine Isofläche bei 20.000 ppm CO erstellt. In Szenario 1 steht aufgrund des hohen Oxidatorüberschusses lokal ein erhöhter Sauerstoffgehalt zur Verfügung, was zu einer effizienteren und schnelleren Durchmischung von Brenngas und Oxidator führt. Die brennbaren Moleküle finden rascher einen Reaktionspartner und die Flamme wird kürzer. Bei einer Wasserstoffzumischung von 50 Vol.-% (Szenario 1) ist die Flamme etwa halb so lang wie im Referenzzustand. In Szenario 2 hingegen ist die Flamme länger, da infolge der Oxidatorregelung weniger Sauerstoff lokal verfügbar ist. In Szenario 3 ist die Flammenkontur ähnlich wie im Referenzzustand ausgeprägt. Dennoch sind aufgrund der

chemischen Prozesse Unterschiede erkennbar, insbesondere weil Wasserstoffflammen unter gleichen Bedingungen generell kürzer sind. In diesem Fall ist die Flamme im Vergleich zum Referenzfall etwa 11 cm kürzer.

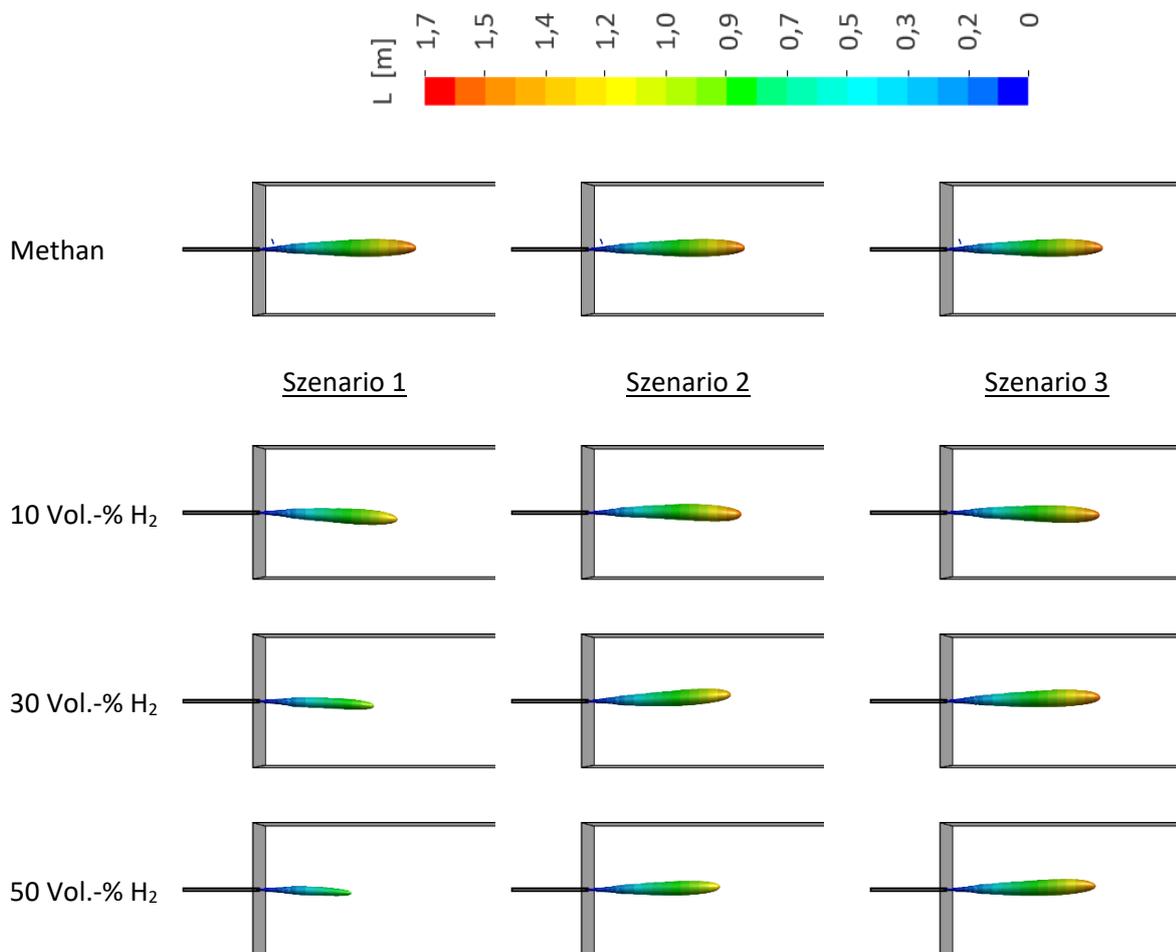


Abbildung 42: Flammenlängen bei 20.000 ppm CO feucht (Oxy-Fuel) (GWI)

Wärmestrom

Ein entscheidender Parameter in Schmelzprozessen ist die auf und in das Material übertragene thermische Energie, auch als Nutzleistung bezeichnet. Dabei wird nicht die gesamte bei der Verbrennung freigesetzte thermische Energie auf das Material übertragen, sondern lediglich ein Teil. Der restliche Anteil geht als Wärmeverlust über die Ofenwände verloren oder wird über den Abgasstrom abgeführt. In der vorliegenden Studie wurde die Simulation eines semiindustriellen Ofens durchgeführt, in dem kein Schmelzgut oder ähnliche Materialien vorhanden sind. Um dennoch eine Analyse der Nutzleistung durchführen zu können, wurde der Wärmestrom über die Wände als Äquivalent zur Nutzleistung herangezogen. In **Abbildung 43** ist der Wandwärmestrom für verschiedene Regelungsstrategien und Wasserstoffzumischungen dargestellt.

Bei konstantem Brenngasvolumenstrom führt eine Änderung der Gaszusammensetzung, insbesondere durch die Zugabe von Wasserstoff, aufgrund des deutlich geringeren Heizwerts zu einer Senkung der Brennerleistung und folglich der Nutzleistung. In Szenario 2 steigt der Wärmestrom über die Wände leicht an. Bei der Temperaturbetrachtung im Ofen war bereits zu sehen, dass eine Regelung des Oxidators in Oxy-Fuel-Anwendungen die Ofentemperatur eher marginal beeinflusst. Dieses Verhalten ist direkt mit der Leistungsübertragung gekoppelt und ist hier ebenfalls analog zu beobachten. Werden

hingegen Oxidatormenge und Leistung an die neuen Gegebenheiten angepasst (Szenario 3), bleibt die Nutzleistung erhalten. Die Auswertung verdeutlicht, dass bei H₂-Zumischung eine Anpassung des Gasvolumenstroms erforderlich ist (Szenario 3), um die notwendigen Leistungen beizubehalten. Es ist bei weitem nicht ausreichend, nur die Menge des Oxidators zu regeln (Szenario 2). Im Vergleich zum Szenario 1 werden in Szenario 2 die Kosten für den Sauerstoffbedarf reduziert, was für eine wirtschaftliche Gesamtbetrachtung des Prozesses relevant ist, da die Sauerstoffbereitstellung mit zusätzlichen Kosten verbunden ist, jedoch hat diese Maßnahme kaum positiven Einfluss auf den Prozess.

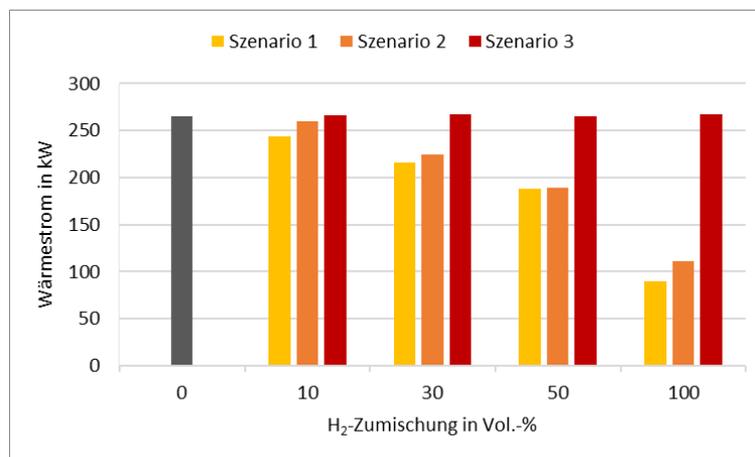


Abbildung 43: Wärmeströme über die Wände bei verschiedenen Regelungsstrategien (Oxy-Fuel) (GWI)

Feuerungstechnischer Wirkungsgrad und Prozesseffizienzfaktor

Der feuerungstechnische Wirkungsgrad gibt das Verhältnis von Nutzleistung zur zugeführten Brennerleistung an.

$$\eta = 1 - \frac{\dot{Q}_{\text{Abgas}}}{\dot{Q}_{\text{brenner}}} = 1 - \frac{(\dot{m}_{\text{Gas}} + \dot{m}_{\text{Ox}}) h_{\text{Abgas}}}{\dot{Q}_{\text{brenner}}} \quad \text{Gl. 7.1}$$

Die Definition besagt, dass mit zunehmendem Wirkungsgrad mehr Wärmeleistung in das Material übertragen wird, während die Abgasleistung abnimmt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 43** dargestellt. Nennenswert an dieser Stelle ist, dass der feuerungstechnische Wirkungsgrad in Szenario 1 etwa konstant bleibt (76 - 79 %) und in Szenario 2 sogar von 76 % (Methan) auf 90 % bei (H₂) ansteigt. In Szenario 3 wiederum ist der feuerungstechnische Wirkungsgrad annähernd konstant. Eine Beurteilung des Systems allein mit Hilfe des feuerungstechnischen Wirkungsgrades kann somit zu falschen Interpretationen verleiten, da wie bereits gezeigt worden ist sowohl die notwendigen Temperaturen im Ofen als auch Nutzleistungen in den Szenarien 1 und 2 nicht erreicht werden.

Der Prozesseffizienzfaktor (PEF) hingegen ermöglicht einen äquivalenten Vergleich mit gleicher Aussagekraft wie die Deutung der Ofentemperatur und der Nutzleistung. Wie schon angesprochen, dient der Wärmestrom über die Wände als Nutzleistung. Der Prozesseffizienzfaktor gibt das Verhältnis des Wandwärmestroms zum Wandwärmestrom im Referenzzustand an. In **Abbildung 44** sind auf der rechten Seite die Prozesseffizienzfaktoren für verschiedene CH₄-H₂-Gemische bei unterschiedlichen Regelungskonzepten dargestellt. Bemerkenswert ist der gleichmäßige Rückgang des PEF in den Szenarien 1 und 2 bei zunehmendem Wasserstoffanteil. Bei Einsatz von reinem H₂ sinkt der PEF um etwa 65 %. Die Betrachtung des PEF führt zu den gleichen Schlussfolgerungen wie die Analyse der Wärmeströme oder der Temperatur. Um die erforderlichen Wärmeströme in das Material zu erreichen, bedarf es eine Regelung sowohl von Leistung als auch Oxidator.

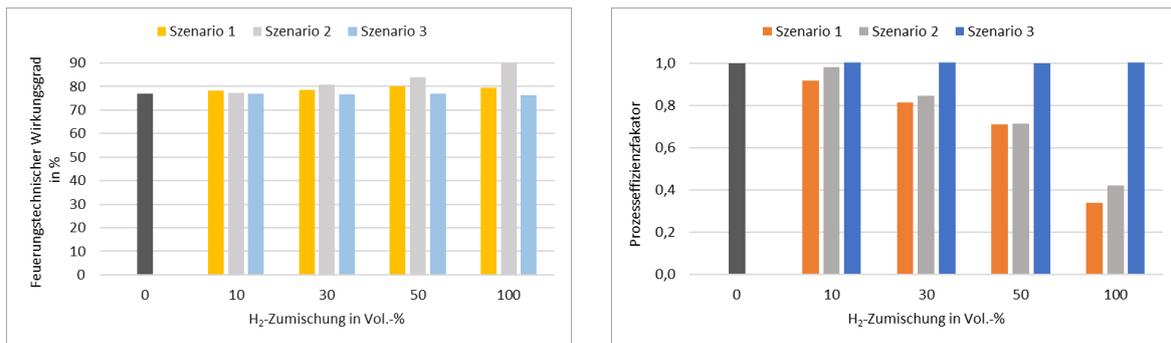


Abbildung 44: Feuerungstechnischer Wirkungsgrad und Prozesseffizienzfaktor für verschiedene Regelungsstrategien (Oxy-Fuel) (GWI)

Zum Abschluss wird der Fokus auf die Stickstoffoxide im Abgas gerichtet. Stickoxide entstehen in einem endothermen Prozess unter Beteiligung von Stickstoff, Sauerstoff und hohen Temperaturen. Im Gegensatz zu realen Anlagen, in denen Undichtigkeiten Luft in den Brennofen eindringen lassen, die eine Stickstoffquelle darstellen, dient in CFD-Simulationen ausschließlich der in den Medien gebundene Stickstoff als Quelle. Wie in **Abbildung 9** bereits gezeigt, liegen die adiabaten Flammentemperaturen von Wasserstoff und Methan (Erdgas) in Oxyfuel-Anwendungen sehr nah beieinander. Im Gegensatz zu Air-Fuel-Anwendungen ist die Temperatur bei der NO_x-Bildung daher nicht maßgeblich entscheidend, sondern die Stickstoffmenge im Brennstoff. Bei einer Reaktion von CH₄-H₂-Gemischen mit reinem Sauerstoff existiert keine Stickstoffquelle. Um dennoch NO_x-Emissionen analysieren zu können, wurde deshalb im Rahmen von CFD-Simulationen anstelle von reinem Sauerstoff ein Oxidator mit 99 Vol.-% O₂ und 1 Vol.-% N₂ definiert.

Messtechnisch bedingt wird bei Abgasmessungen die Probe vor der Konzentrationsmessung getrocknet. Dies führt zu einer erheblichen Verringerung der Bezugsgröße, da mit steigendem H₂-Gehalt im Brennstoff der zu kondensierende Wasserdampfanteil im Abgas zunimmt [38] [39] [40]. Dieser Umstand führt zu einer erheblichen Verzerrung von Emissionen (vgl. **Abbildung 45**). Die Angaben in ppm (Teilchen pro Million) im trockenen Zustand lassen vermuten, dass NO_x bei Zugabe 30 Vol.-% H₂ im Brennstoff ansteigt. Ganz deutlich ist das bei Einsatz von reinem Wasserstoff zu erkennen. Unter den hier gewählten Betriebsbedingungen (P = 366 kW; Oxidatorzahl 1,1) besteht das Abgas bei „vollständiger“ Verbrennung des Wasserstoffs aus etwa 94,74 Vol.-% H₂O, 4,74 Vol.-% O₂, 0,5 % N₂ und Spurenelementen wie z. B. NO_x. In der getrockneten Analyseprobe entfällt mit 94,74 Vol.-% eine erhebliche Abgasmenge. Bei der Angabe von Konzentrationen im trockenen Zustand, werden durch die Skalierung auf 100 % die Konzentrationen aufgebläht. Im dem vorliegenden Beispiel werden gemäß der konventionellen Emissionsangabe etwa 12.312 ppm NO_x (trocken) emittiert. Dies entspricht einen Anstieg von ungefähr +278 %. Diese Betrachtungsweise ist irreführend. Die Angabe der energiebezogenen NO_x-Emissionen zeigt ein anderes Trendverhalten. Die NO_x-Emissionen nehmen sowohl bei einer Zugabe von 30 Vol.-% H₂ als auch bei Einsatz von reinem Wasserstoff ab. Es sei erwähnt, dass die vorliegenden Ergebnisse kein allgemeines NO_x-Verhalten aufzeigen. Das NO_x-Verhalten ist stets brennerspezifisch. Die Ergebnisse sollen viel mehr die Notwendigkeit unterstreichen, NO_x-Emissionen in mg/MJ anzugeben, anstatt der üblichen Konzentrationseinheiten, da letztere mit zunehmenden Wasserdampfgehalt in H₂-CH₄-Gemischen die Vergleichbarkeit verzerren.

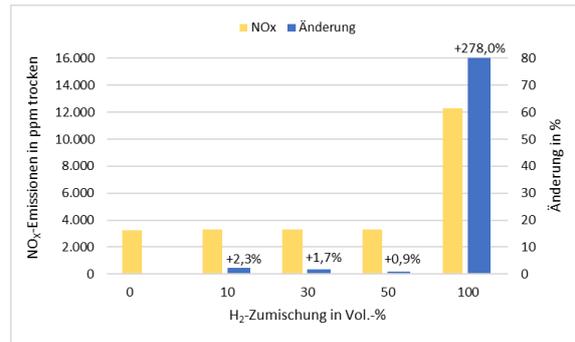
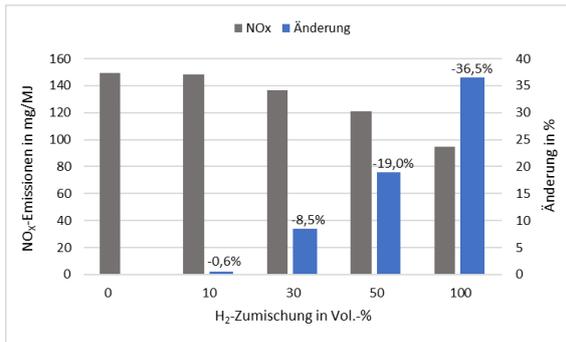


Abbildung 45: NO_x-Emissionen in Oxy-Fuel-Anwendungen

8 Messung und Modellierung von Flammenspektren unterschiedlicher Brenngasgemische

8.1 Gasstrahlung - Flammenstrahlung

Die Temperaturstrahlung eines Gasgemisches wird durch die Zusammensetzung des Gasgemisches und dessen Temperatur bestimmt. Die Bestandteile des Gasgemisches nehmen je nach Temperatur unterschiedliche Energiezustände ein und geben daher diskrete (Wellenlängen abhängige) und eine diskontinuierliche Strahlung ab. Die Gasstrahlung vieler Gasgemische lässt sich mit Hilfe der Hitran-Datenbank berechnen. In kalter Umgebung ohne Absorption durch ein Medium wie Luft oder ein umgebendes, kälteres Abgas (**Abbildung 46**) kann man die Emissionsstrahlung der Flamme (im Vakuum) berechnen.

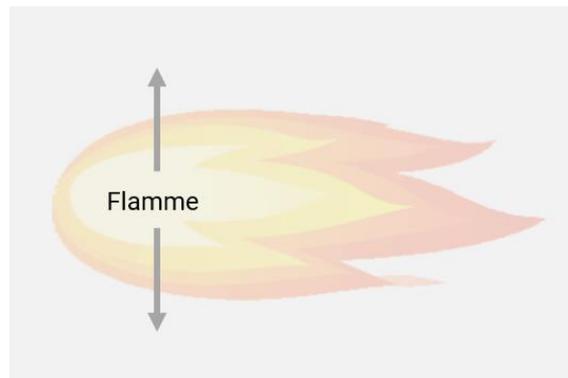


Abbildung 46: Flamme ohne Verbrennungsraumbegrenzung (offene Flamme)

8.2 Berechnung und Vergleich der Emissionsspektren von Abgas aus unterschiedlichen Brenngasgemischen

8.2.1 Berechnung der Emissionsspektren von Flammen

Nach dem Kirchhoffschen Strahlungsgesetz gilt für einen Körper im thermischen Gleichgewicht, dass Absorption und Emission bei gegebener Wellenlänge und gegebener Temperatur gleich sind. Somit können Daten zur Beschreibung des Absorptionsverhaltens auch zur Berechnung der Emissionsstrahlung eines Gasgemisches genutzt werden. Zur Berechnung von Emissionsspektren wird von der HVG die Datenbank von HITRAN verwendet. HITRAN steht für „high-resolution transmission molecular absorption database“ [42] und ist eine Zusammenstellung spektroskopischer Parameter aus direkten Messungen, theoretischen Berechnungen aus der Quantenmechanik und halb-empirischen Werten. Zur Verfügung gestellt werden Datensätze, wie in **Abbildung 47** dargestellt, die folgende Kennzahlen enthalten:

1. Molekül-Kennzahl
2. Isotop-Kennzahl
3. ν_{ij} Wellenzahl in cm^{-1} zur Spektrallinie des Übergangs zweier Energiezustände i und j im Vakuum
4. S_{ij} Intensität der Spektrallinie in $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$ bei $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$
5. A_{ij} Einsteinkoeffizient A_{21} zum Übergang in s^{-1}
6. γ_{air} air-broadened halbe Halbwertsbreite in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ bei 296 K und 1 atm = 101,325 kPa
7. γ_{self} self-broadened halbe Halbwertsbreite in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ bei 296 K und 1 atm
8. E'' Energie im unteren Zustand des Übergangs in cm^{-1}
9. n_{air} Koeffizient der Temperaturabhängigkeit von γ_{air}

10. δ_{air} Druckverschiebung in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ bei 296 K und 1 atm der Linienposition bezüglich ν_{ij}
11. Referenzen und Unsicherheiten
12. g'', g' statistische Gewichte im unteren und oberen Zustand [30]

Die Angabe von S_{ij} in $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$ bei der Referenztemperatur $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$ hat sich bei der Eingabe in Programmcodes zur Modellierung als praktisch erwiesen. Daher sowie aus historischen Gründen verwendet HITRAN nicht das SI- sondern das cgs-Einheitensystem.

```

·11·1818.204700·1.101E-25·4.810E-04.0748
0.369·1282.91880.56·.001684·········0·1
·0·········0·0·0·8·6·3·········9·3·
6·······5552433018846722·8····51.0··57.0

```

Zuordnung der Kennzahlen:

1. ·1 → 2 Zeichen für Molekül-Kennzahl, hier für H₂O
2. 1 → 1 Zeichen für Isotop-Kennzahl, hier für ¹H₂¹⁶O
3. ·1818.204700 → 12 Zeichen für ν_{ij} in cm^{-1}
4. ·1.101E-25 → 10 Zeichen für S_{ij} in $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$
5. ·4.810E-04 → 10 Zeichen für A_{ij} in s^{-1}
6. .0748 → 5 Zeichen für γ_{air} in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$
7. 0.369 → 5 Zeichen für γ_{self} in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$
8. ·1282.9188 → 10 Zeichen für E'' in cm^{-1}
9. 0.56 → 4 Zeichen für n_{air}
10. -.001684 → 8 Zeichen für δ_{air} in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$
11. ······0·1·0·········0·0·0·8·6·3·········9·3·6
·····5552433018846722·8· → 79 Zeichen zu Referenzen und
Unsicherheiten
12. ···51.0 → g'' und ···57.0 → g' (je 7 Zeichen)

Abbildung 47: 160-Zeichen-Datensatz im HITRAN-Datenformat ab 2004 am Beispiel für H₂O (Quelle: HVG)

In der weiteren Berechnung fließt die „total internal partition sum“ (TIPS) $Q(T)$ [29] mit ein:

$$Q(T) = \sum_k \left(g_k \exp \left\{ -\frac{c_2 E_k}{T} \right\} \right) \text{ über alle Zustände } k \quad \text{Gl. 8.1}$$

mit T als Temperatur in K, E_k als Energiezustand k , $c_2 = hc/k$ als zweite Strahlungskonstante in $\text{cm}\cdot\text{K}$ und g_k als statistisches Gewicht des Energiezustandes k . Damit kann die Intensität der Spektrallinie S_{ij} wie folgt berechnet werden:

$$S_{ij} = I_a \frac{A_{ij}}{8\pi c \nu_{ij}^2} \frac{g' \exp \left\{ -\frac{c_2 E''}{T_{\text{ref}}} \right\} \left(1 - \exp \left\{ -\frac{c_2 \nu_{ij}}{T_{\text{ref}}} \right\} \right)}{Q(T_{\text{ref}})} \quad \text{G. 8.2}$$

mit I_a als natürliche Isotopenhäufigkeit, c als Lichtgeschwindigkeit im Vakuum in cm/s . Der Gültigkeitsbereich der Berechnungsmethode erlaubt Aussagen von 70 bis 3.000 K. Es ergibt sich folgende Formel:

$$S_{ij}(T) = S_{ij}(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \frac{\exp\left\{-\frac{c_2 E''}{T}\right\}}{\exp\left\{-\frac{c_2 E''}{T_{\text{ref}}}\right\}} \frac{\left(1 - \exp\left\{-\frac{c_2 \nu_{ij}}{T}\right\}\right)}{\left(1 - \exp\left\{-\frac{c_2 \nu_{ij}}{T_{\text{ref}}}\right\}\right)}$$
Gl. 8.3

Zur Verfügung gestellt wird darüber hinaus das HITRAN Application Programming Interface (HAPI) [43]. Dabei handelt es sich um ein Python-Modul, welches die Arbeitsschritte zur Berechnung des Absorptions- und Emissionsverhaltens von Gasen unterstützt. Mit HAPI lädt man die Datensätze zu den verwendeten Molekülen herunter, berechnet zu gegebener Temperatur und Druck den Absorptionskoeffizienten (**Abbildung 48**), daraus zu gegebener freier Weglänge (entspricht der Schichtdicke) das Absorptionsspektrum (**Abbildung 49**) und die Strahldichte. Diese lässt sich in die spektrale spezifische Ausstrahlung (**Abbildung 50**) umrechnen.

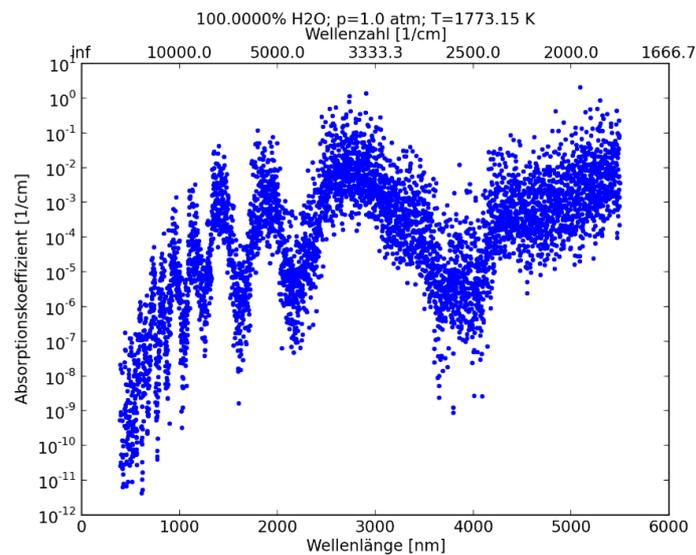


Abbildung 48: Absorptionskoeffizient von H₂O in Abhängigkeit der Wellenlänge (Quelle: HVG)

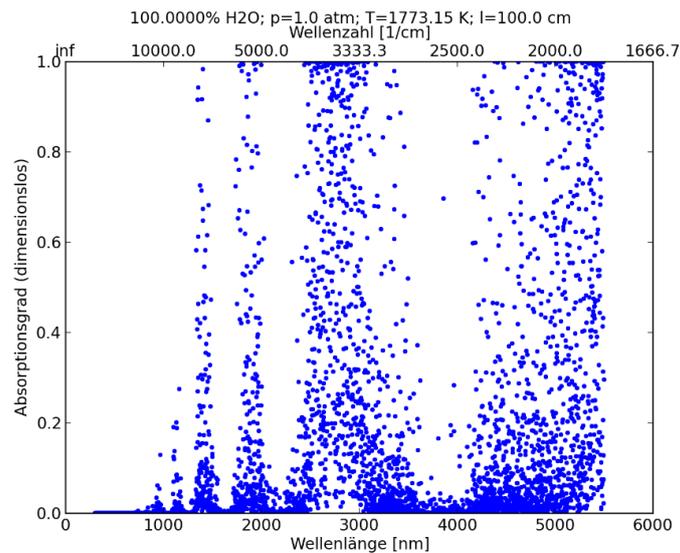


Abbildung 49: Absorptionsspektrum von H₂O in Abhängigkeit der Wellenlänge (Quelle: HVG)

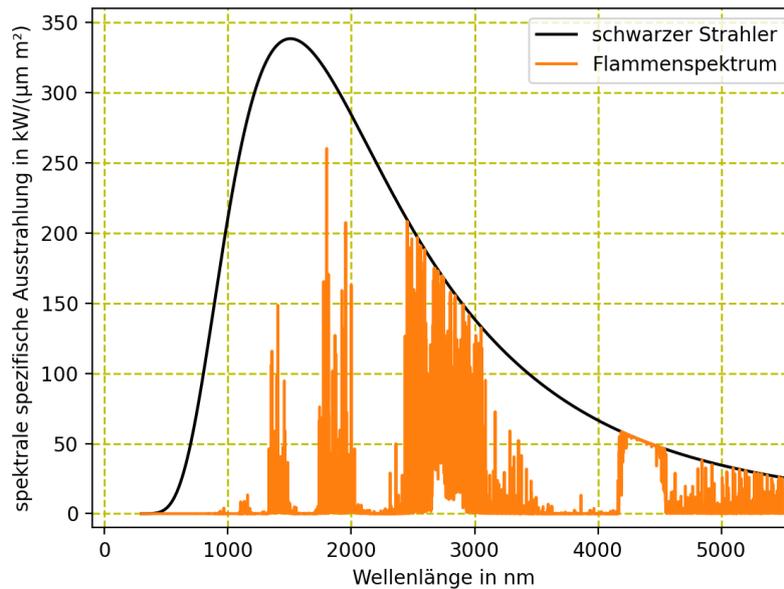


Abbildung 50: Flammenspektrum eines Strahlers „offene Flamme“ ohne Verbrennungsraumbegrenzung und schwarzer Strahler der gleichen Temperatur als maximale T-Strahlung zum Vergleich (Quelle: HVG)

Verbrennungscharakterisierung: Brennstoff: Methan, $\lambda = 1,05$, $t = 1.650\text{ °C}$, Abgaszusammensetzung in Vol.-%: 9 CO_2 , 18 Wasser, 1 O_2 , 72 N_2 ; Dissoziation [44]

8.2.2 Strahlung in einem Verbrennungsraum

Sind Gegenstände (Wände) in der Nähe eine Temperaturquelle/Flamme, so nehmen diese Energie auf, nehmen hohe Temperaturen an und geben selbst Temperaturstrahlung ab. Sind die Wände nahe genug an der Flamme, tritt auch Reflektion der Flamme an den Wänden auf. Die Strahlung wird geschwächt beim Durchgang durch das semitransparentes Medium Flamme/Abgas. Außerdem tritt Mehrfach-reflektion an den Wänden auf.

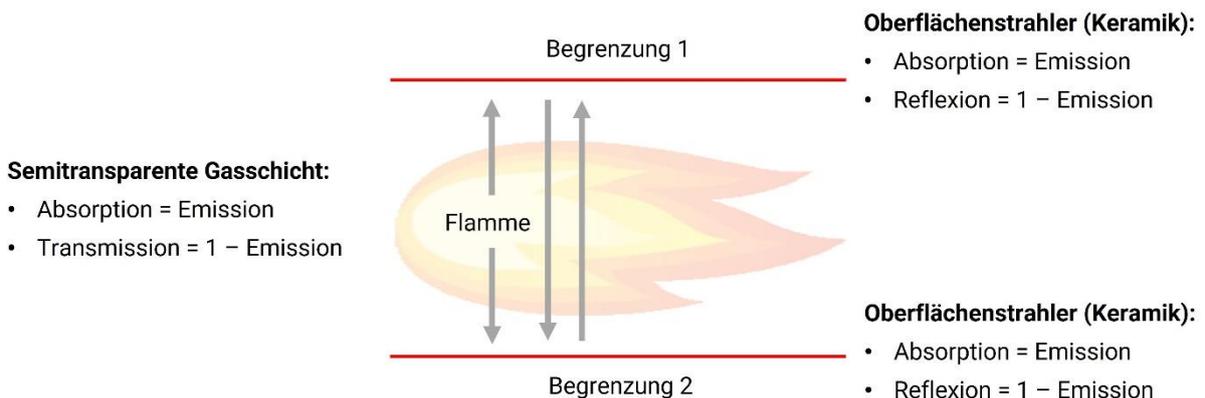


Abbildung 51: Wechselwirkung der Flammenstrahlung mit Wänden des Verbrennungsraumes: optische Eigenschaften bei gegebener Temperatur und Wellenlänge (Quelle: HVG)

Die Frage ist nun, was ein Sensor wahrnimmt, der durch ein Schauloch in den Verbrennungsraum sieht. **Abbildung 51** nennt die grundsätzlichen optischen Eigenschaften der Gasschichten und der als Oberflächenstrahler wirksamen Wände, die zur Berechnung der Spektren benötigt werden. **Abbildung 52** fasst die Vorgehensweise zur Berechnung der Gesamtstrahlung zusammen. Es gibt drei (Temperatur-) Strahler und vier generelle Teilstrahlungs-Pfade

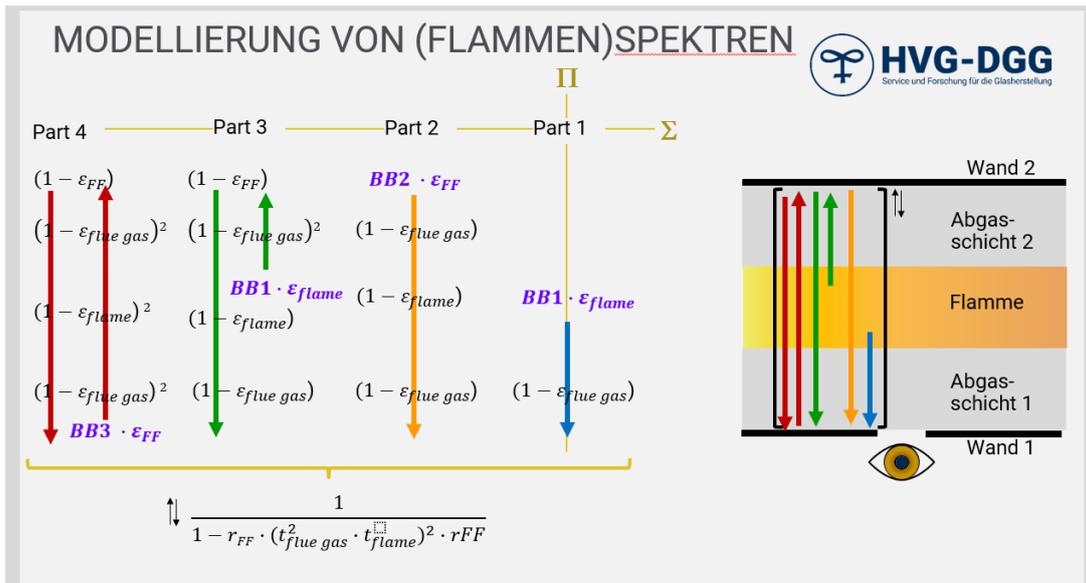


Abbildung 52: Strahlungsquellen, Teilstrahlungspfade, unendliche Reflektion; grundsätzliches mathematisches Vorgehen (Quelle: HVG)

Die Verknüpfung der optischen Eigenschaften beim Strahlungsdurchgang eines Pfades geschieht durch die Produktbildung und wird dann über alle Pfade summiert. Die (theoretisch unendliche) Mehrfachreflektion wird durch das Ergebnis einer Reihenentwicklung (geometrische Reihe) berücksichtigt. Ausgehend von der symmetrischen Anordnung der Schichten, wie es für den Hochtemperaturofen des GWI (Abbildung 53) angenommen werden kann, erhält man das in blau dargestellte vollständige Spektrum (Abbildung 54).

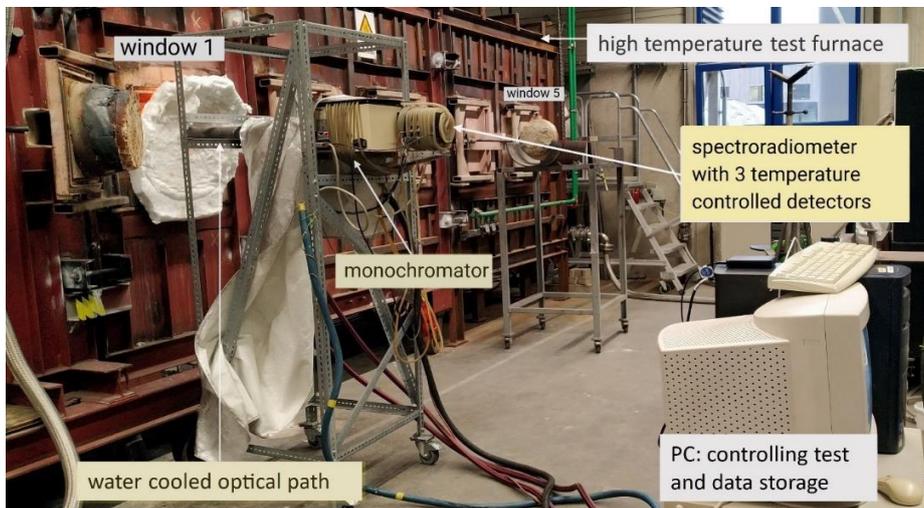


Abbildung 53: Hochtemperaturofen des GWI

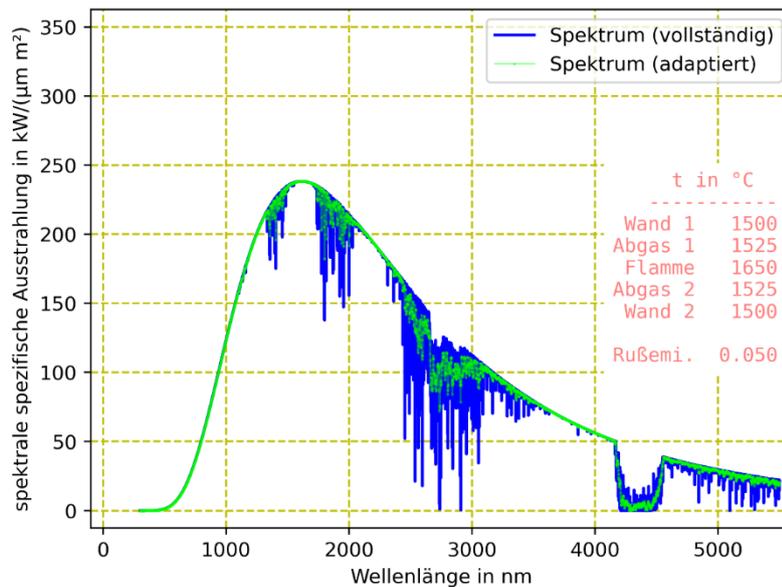


Abbildung 54: Methan-Luft-Verbrennung, $\lambda = 1,05$, Abgaszusammensetzung in Vol.-%: 9 CO₂, 18 Wasser, 1 O₂, 72 N₂; Flammenende: Abgas; Schichtdicken: 25 - 50 - 25 cm; FF-Material: Korund-Schamotte (Quelle: HVG)

8.2.3 Geräteparameter und an das Messverhalten des Spektralradiometers adaptierte, berechnete Spektrum

Bei der Berechnung der Spektren kann eine Wellenlängenauflösung bzw. Schrittweite von 1 nm und kleiner zu Grunde gelegt werden. Die bei der Messung der Spektren genutzte Messanordnung dagegen erfasst immer einen gewissen Wellenlängenbereich (Wellenlängenfenster). Dies ist vor allem auf den verwendeten Monochromator zurückzuführen. Dessen Filter und Gitter entscheiden über die Fensterbreite ebenso wie die Spaltbreite des Eingangs- und Ausgangsspalt. Mit den verwendeten Geräteeinstellungen ergibt sich eine mit der Wellenlänge ansteigende Fensterbreite des bei der Messung erfassten Wellenlängenbereich.

Das Verhalten des Messgerätes kann man bei der Berechnung durch die adaptierte gleitenden Mittelwertbildung über von der Wellenlänge abhängige Fensterbreiten darstellen. Als sinnvolle Beschreibung der gemessenen Werte hat sich bei den genutzten Geräteparametern eine Breite von 3 oder 7 nm bei der Berechnung des adaptierten Spektrums erwiesen. Damit erhält man die in grün dargestellte Kurve in **Abbildung 54**, die mit Bildung des gleitenden Mittelwerts gut beschrieben wird.

8.2.4 Mess-Einheit: Bentham Spektralradiometer

Um Messungen der spektralen Gesamtstrahlung zu ermöglichen, wird ein Spektralradiometer mit einer entsprechenden Optik, einem Kühler und einer Schutzeinrichtung versehen, die verhindert, dass Abgase in das empfindliche Detektorsystem eindringen und dieses verschmutzen kann. Dazu wurde die Optik aus einem bestehenden Kühler der HVG mit einer Blendenstrecke mit definiertem Blickwinkel und einem Schutz-„Glas“ aus Saphir versehen. Daran wird das Spektralradiometer, bestehend aus Chopper, Monochromator und drei Detektoren angeflanscht. Das Messgerät besitzt drei Detektoren, um die verschiedenen Spektralbereiche von 300 nm bis 5,5 μm erfassen zu können. **Abbildung 55** zeigt den prinzipiellen Messaufbau und **Abbildung 53** die Messeinheit im Einsatz.

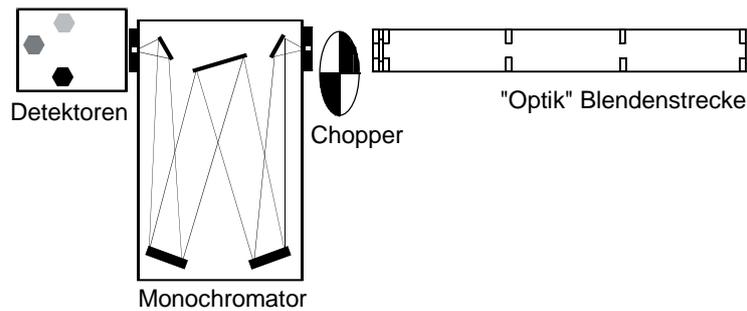


Abbildung 55: Spektralradiometer mit Periskopkühler der HVG

8.2.5 Kalibrierung der Messeinheit

Das Spektralradiometer misst die einfallende Strahlung von 0,3 bis 5,5 μm . Um quantitative Messungen durchführen zu können, muss die Messeinheit an einer bekannten Strahlungsquelle kalibriert werden. Unter den gegebenen Bedingungen (Versuchsrandbedingungen, Optik, Messaufgabe) benötigt man dazu einen sog. Black Body Kalibrierofen. Dieser Kalibrierofen emittiert auf Grund seiner Eigenschaften an der Messöffnung eine Temperaturstrahlung, die dem eines Schwarzkörperhohlstrahlers sehr ähnlich ($\varepsilon \leq 1$) und genau bekannt ist. Nach der Messung der Emissionsstrahlung des Black Body Kalibrierofen lässt sich eine sog. Transferfunktion ermitteln, welche die Umrechnung der Messdaten (Dimension: nA) in die Rechengröße „Spektrale spezifische Ausstrahlung“ (Dimension: $\text{kW}/(\text{m}^2 \mu\text{m})$) ermöglicht. Die durch die Kalibrierung gewonnene Transferfunktion kann nur so lange verwendet werden, wie am Strahlengang nichts verändert wird. Für jede Änderung der optisch relevanten Parameter muss eine eigene Transferfunktion ermittelt werden. Dies kann auch nach einer Messung geschehen, um die Messdaten, die unter den geänderten und bekannten Bedingungen aufgenommen wurden, auszuwerten.

8.2.6 Vergleich von berechneter und gemessener Strahlung

Abbildung 56 beinhaltet ein mit dem Spektralradiometer gemessenes Spektrum (rot) und das zu den Randbedingungen gehörende gerechnete Spektrum (blau) und ein an die Parameter des Messgerätes adaptiertes Spektrum (grün), um Messung und Berechnung zu vergleichen.

Die Parameter für die Berechnung des vollständigen Spektrums und des adaptierten Spektrums sind:

- Verbrennung von reinem Methan (Erdgas H)
- mit Luft als Oxidator.
- Luftzahl ist gleich 1,05.

Die Zusammensetzung des Abgases wird mit Hilfe einer Verbrennungsrechnung ermittelt und genutzt, um die benötigten Gaseigenschaften zur Spektrenberechnung zu bestimmen. Benötigt werden außerdem die optischen Eigenschaften der feuerfesten Wandmaterialien. Mit der bisher beschriebenen Vorgehensweise können dann das gemessene und das gerechnete Spektrum im Rahmen der Messgenauigkeit und der Ungenauigkeiten der Datenbasis in Deckung gebracht werden.

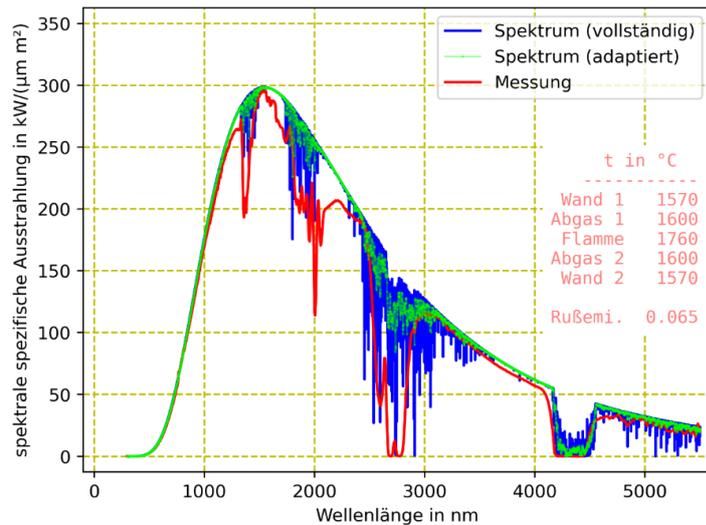


Abbildung 56: Vergleich von gemessenem Spektrum mit gerechnetem und an die Messung adaptierten berechnetem Spektrum einer Erdgas-Luft-Verbrennung im Hochtemperaturofen des GWI (Quelle: HVG)

8.2.7 Rußende Flammen

Die Strahlung von (leicht) rußenden Flammen kann ebenfalls berücksichtigt werden. Vereinfacht ausgedrückt wird dazu die Gasstrahlung der Flamme mit der Strahlung eines sog. grauen Strahlers addiert. **Abbildung 56** veranschaulicht, dass bei der Verbrennung von Erdgas eine leicht leuchtende Flamme vermessen wurde, wie die Parameter der Berechnung zeigen.

8.3 Strahlungsspektrum in einer Glasschmelzwanne

Nachdem das grundlegende Strahlungsverhalten eines mit einer Flamme erhitzten Verbrennungsraums berechnet werden kann, ist es auch möglich, die Strahlung in einer Glasschmelzwanne zu modellieren. Dazu wird eine Wand durch die Glasschmelze ersetzt und die Blickrichtung um 90 ° gedreht. Damit ergibt sich von der Vorstellung her eine vertikale Blickrichtung.

Die Glasschmelze ist ein semitransparentes Medium mit Transmission, Absorption und Emission sowie Reflektion an der Grenzfläche (Badoberfläche). Der Reflektionsgrad hängt dabei von der wellenlängenabhängigen Brechzahl ab.

Die Differenz der Strahlung vom Gewölbe und Verbrennungsraum zur Strahlung aus dem Glas entspricht der Energieaufnahme ins Glasbad. Die beiden Spektren in **Abbildung 57** zeigen die Emissionsspektren aus beiden Blickrichtungen und erlaubten nach einer Integration über die Wellenlänge eine Subtraktion der Werte, um die Energieaufnahme zu berechnen.

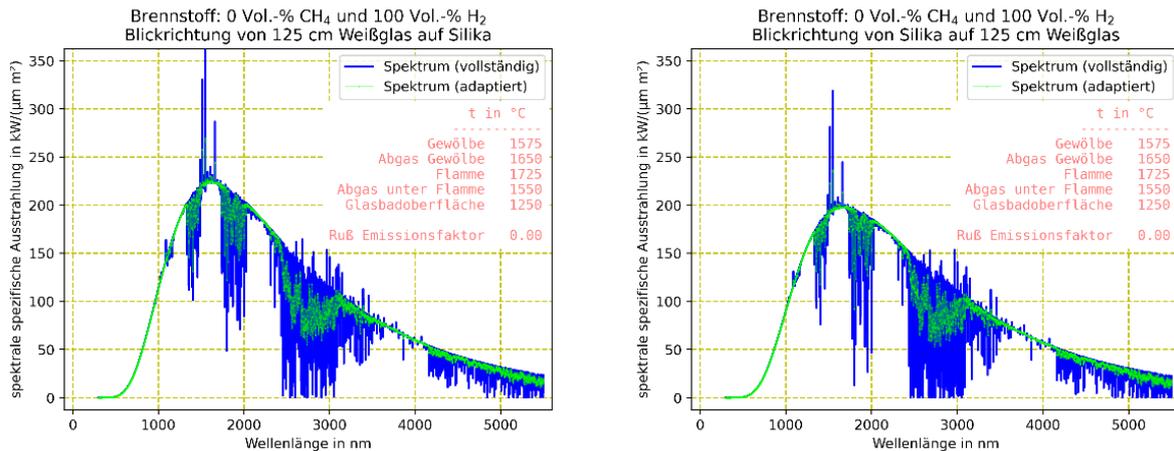


Abbildung 57: Spektrum einer reinen Wasserstoffverbrennung mit Luft als Oxidator (Quelle: HVG)

8.3.1 Air-fuel Verbrennung

Die **Abbildungen 58** und **59** geben die berechneten Werte für die Differenz der Emission bei einer Air-fuel-Verbrennung wieder, wobei folgende Parameter die Berechnung der Spektren charakterisieren:

- Air-Fuel-Verbrennung von unterschiedlichen Beimengungen von Wasserstoff zu Methan in 10 Vol.-% Schritten; Luftzahl: 1,05.
- Weißglas; Badtiefe: 125 cm
- Temperaturen sind den Grafiken von **Abbildung 57** zu entnehmen.
- Leichte Rußbildung, solange Kohlenstoff im Brennstoff vorhanden ist.
- Die optischen Eigenschaften typischer feuerfester Materialien wurden verwendet, um das optische Verhalten von Wänden und Begrenzungsflächen zu beschreiben.

Durch die Anpassung des optischen Verhaltens der Glasschmelze kann man auch die unterschiedliche Effizienz verschiedener Glasfarben hinsichtlich der Energieaufnahme nachvollziehen. Zusammengefasst kann man feststellen, dass Weißglas am meisten Energie aufnimmt, Braunglas etwas weniger und Grünglas am wenigsten. Der Oxidator ist trockene Luft mit 20,9 Vol.-% Sauerstoff und 79,1 Vol.-% Stickstoff bzw. Argon und Stickstoff.

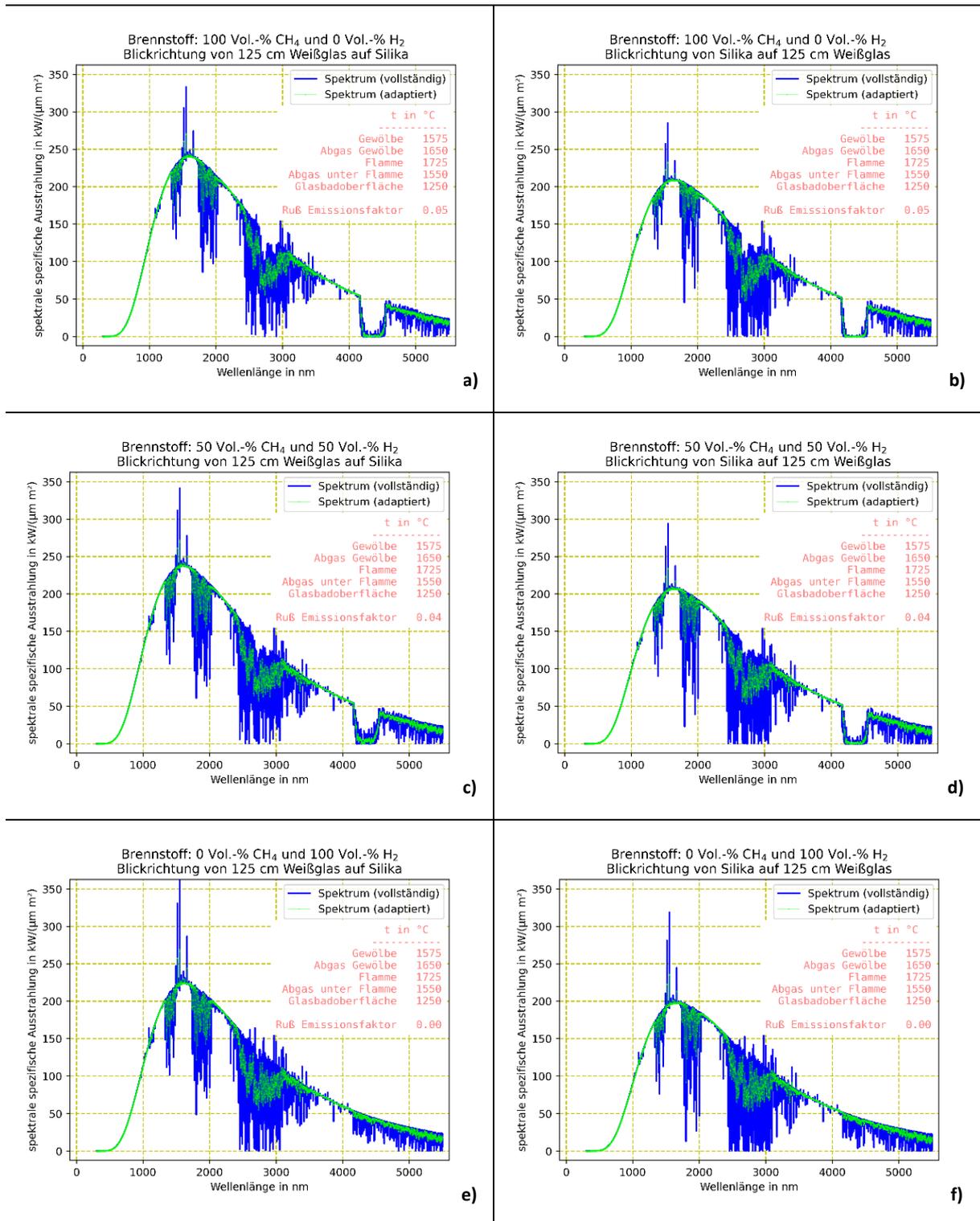


Abbildung 58: Emissionsspektren aus zwei Blickrichtungen bei einer Air-Fuel-Verbrennung in einer Glasschmelzwanne von reinem Methan (a) und (b), 50/50 Vol.-% Mischung von Methan und Wasserstoff (c) und (d) und reinem Wasserstoff (e) und (f) (Quelle: HVG)

| Methan | Wasserstoff | Blick zum Gewölbe | Blick aufs Glas | Energieeintrag ins Glas | flame temperature |
|--------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| Vol.-% | Vol.-% | kW/m ² | kW/m ² | kW/m ² | °C |
| 100 | 0 | 498 | 447 | 51 | 1725 |
| 90 | 10 | 496 | 446 | 50 | 1725 |
| 80 | 20 | 494 | 444 | 50 | 1725 |
| 70 | 30 | 493 | 443 | 50 | 1725 |
| 60 | 40 | 491 | 442 | 49 | 1725 |
| 50 | 50 | 489 | 440 | 49 | 1725 |
| 40 | 60 | 488 | 439 | 49 | 1725 |
| 30 | 70 | 486 | 438 | 48 | 1725 |
| 20 | 80 | 484 | 436 | 48 | 1725 |
| 10 | 90 | 481 | 435 | 46 | 1725 |
| 0 | 100 | 476 | 435 | 41 | 1725 |

Abbildung 59: Energieeintrag ins Glasbad bei der Schmelze von weißem Behälterglas mit einer Air-Fuel-Verbrennung mit unterschiedlichen Mischungen aus Methan und Wasserstoff (Quelle: HVG)

8.3.2 Oxy-fuel-Verbrennung

Lässt man die Randbedingungen der Verbrennung konstant, ändert aber die Zusammensetzung des Oxidators zu fast reinem Sauerstoff, dann ergeben sich die Spektren in **Abbildung 60** und die Energieeinträge ins Glasbad von **Abbildung 61** bei unterschiedlichen Brenngasgemischen. Der Oxidator besteht aus 98 Vol.-% Sauerstoff und 2 Vol.-% Stickstoff.

Warum ergeben sich fast die gleichen Spektren, unabhängig davon, welches Brennstoffgemisch man nutzt und welcher Oxidator verwendet wird? Blickt man durch ein Schauloch in einen Verbrennungsraum, so beobachtet man einen Hohlraum mit den hohen, fast gleichen Temperaturen an allen Begrenzungswänden und einem semitransparentem Medium Flamme/Abgas. Je näher die Wand- bzw. Oberflächentemperaturen zusammenliegen, desto ähnlicher wird das Gesamt-Strahlungsverhalten in dem Hohlraum einem „dunkelgrauem“/schwarzen Körper und desto mehr nähert sich der Emissionsgrad dem Wert 1. Dies nutzt man bei der Messung von Wandtemperaturen mit dem Pyrometer durch die Einstellung des Emissionsgrades auf etwa 0,95. Man muss aber im Hinterkopf behalten, dass man nicht nur die Temperatur des anvisierten Ortes misst, sondern immer die Strahlung der Umgebung miterfasst.

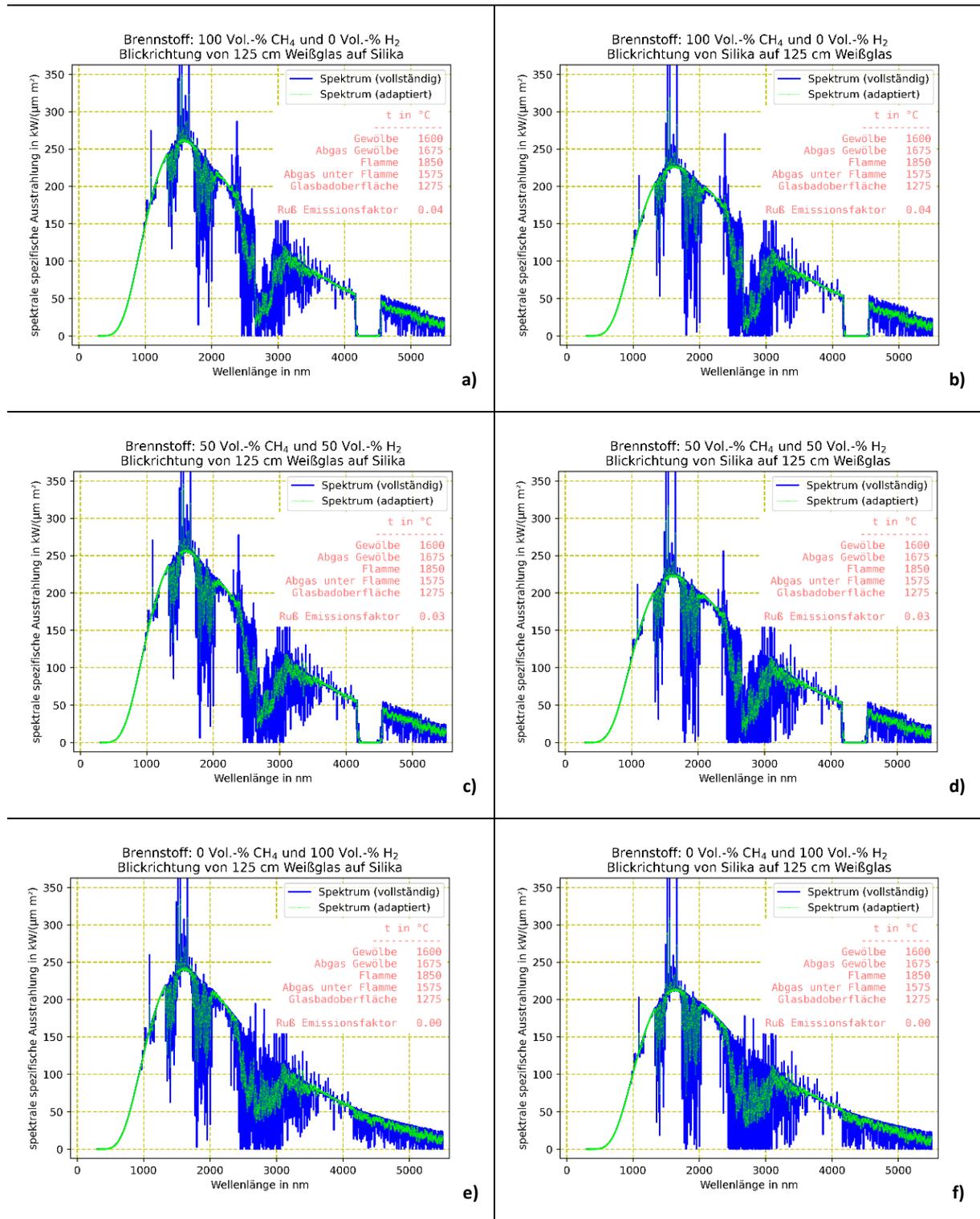


Abbildung 60: Emissionsspektren aus zwei Blickrichtungen bei einer oxy-fuel-Verbrennung von reinem Methan (a) und b)), 50/50 Mischung von Methan und Wasserstoff c) und d)) und reinem Wasserstoff e) und f)) (Quelle: HVG)

| Methan | Wasserstoff | Blick zum Gewölbe | Blick aufs Glas | Energieeintrag ins Glas | flame temperature |
|--------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| Vol.-% | Vol.-% | kW/m ² | kW/m ² | kW/m ² | °C |
| 100 | 0 | 504 | 448 | 56 | 1850 |
| 90 | 10 | 502 | 446 | 56 | 1850 |
| 80 | 20 | 499 | 444 | 55 | 1850 |
| 70 | 30 | 496 | 442 | 54 | 1850 |
| 60 | 40 | 493 | 440 | 53 | 1850 |
| 50 | 50 | 490 | 438 | 52 | 1850 |
| 40 | 60 | 486 | 436 | 50 | 1850 |
| 30 | 70 | 482 | 433 | 49 | 1850 |
| 20 | 80 | 477 | 430 | 47 | 1850 |
| 10 | 90 | 472 | 427 | 45 | 1850 |
| 0 | 100 | 476 | 434 | 42 | 1850 |

Abbildung 61: Energieeintrag ins Glasbad bei der Schmelze von weißem Behälterglas mit einer oxy-fuel-Verbrennung mit unterschiedlichen Mischungen aus Methan und Wasserstoff (Quelle: HVG)

9 Untersuchung der Auswirkungen der Wasserstoffnutzung auf die Glasqualität bei Oxy-Fuel Verbrennung

9.1 Probenschmelze

Die Herstellung der Glasproben erfolgte nach einem standardisierten Schema:

- Die Einwaage in die konischen Aluminiumoxid-Tiegel betrug ca. 180 g Gemenge. Es wurden industrielle Gemenge verwendet, die nicht weiter vorbehandelt wurden. Bei den Gemengen handelte es sich um ein Floatglas-Gemenge, sowie je ein weißes, grünes und braunes Behälterglas-Gemenge
- Die Tiegel wurden mittels einer Beschriftung gegen Vertauschen gesichert.
- Die Tiegel wurden schrittweise auf dem unteren Zug und dann im mittleren Abzugskanal für jeweils ca. eine Stunde vorgewärmt, um ein Platzen des Tiegels beim Einsetzen in den Ofen zu verhindern.

Das Schmelzen der Proben erfolgte bei einer Temperatur von ca. 1.450 °C für eine Dauer von zwei bzw. vier Stunden. Dabei wurde die Atmosphäre des Ofenraums entweder oxidierend ($\lambda = 1,05$) oder reduzierend ($\lambda = 0,97$) eingestellt. Zusätzlich wurde eine Braunglasprobe in einem kühleren Teil des Ofens für 4 Stunden bei ca. 1.300 °C erschmolzen, um die Auswirkungen einer niedrigeren Schmelztemperatur zu untersuchen. Die Zumischung von Wasserstoff zum Brenngas wurde von 0 bis zu 100 Vol.-% H₂ erhöht. Es wurden Versuche mit einer volumetrischen H₂-Beimischung von 10, 30, 50 sowie bei Einsatz von reinem Erdgas und reinem Wasserstoff durchgeführt. Nach dem Schmelzen wurden die Proben im oberen Abzug für ca. eine Stunde abgetempert. Aufgrund des hohen Temperaturgradienten von ca. 900 °C bis ca. 450 °C kam es auf der heißen Seite partiell zur Kristallisation des Glases (vgl. **Abbildung 65.**)

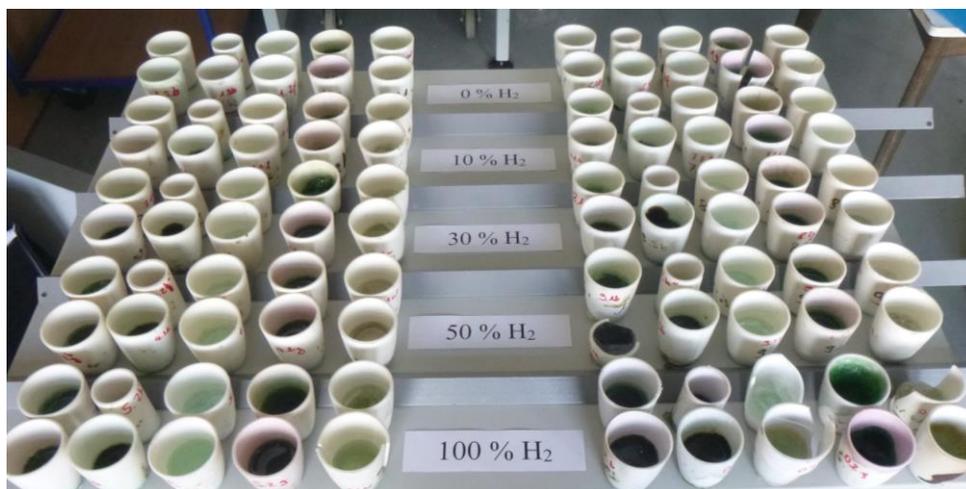


Abbildung 62: Tiegel nach Beendigung der Schmelzen, angeordnet anhand der Versuchsbedingungen. Die oxidierend geschmolzenen Glasproben stehen auf der linken, die reduzierend geschmolzenen auf der rechten Seite (Quelle HVG)

9.2 Probenpräparation

Die erschmolzenen Proben wurden zunächst nach Versuchsbedingungen und Glasarten sortiert aufgereiht (vgl. **Abbildung 62**). Dann erfolgte eine optische Begutachtung. Diese beinhaltete:

- Glasfarbe
- Vorhandensein von Rissen in der Glasprobe
- Menge an Blasen und deren subjektive Größe
- Schlieren

- Verfärbungen und Einschlüsse
- Auffälligkeiten am Tiegel

Dann wurden die Tiegel mittels einer wassergekühlten Diamantsäge zerschnitten und tangential zur Tiegellängsachse eine planparallele Spektrometer-Probe entnommen. Durch diese Positionierung der Spektrometer-Probe ist es möglich, Unterschiede in den optischen Eigenschaften zwischen dem Tiegelfboden und der Glasbadoberfläche zu erkennen. Die Glasstücke wurden mit einem 2-Komponenteneinbettmittel (ClaroCit) zu Proben mit einem Durchmesser von 40 mm eingebettet. 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 spiegelblank poliert. Dies wurde für beide Probenseiten durchgeführt, um planparallele Proben herzustellen (vgl. **Abbildung 63**). Die Dicke der fertigen Proben beträgt ca. 10 mm für das weiße Behälterglas und das Floatglas, sowie ca. 2 mm für die farbigen Gläser.

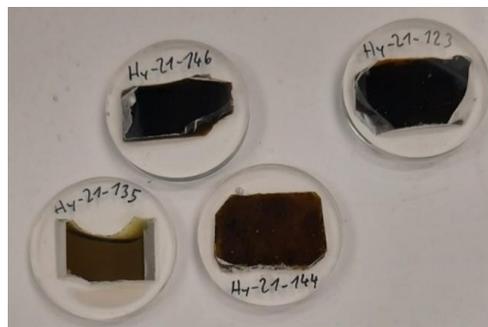


Abbildung 63: Beispielbilder fertig präparierter Spektroskopie-Proben (Quelle: HVG)

9.3 RFA Messungen

9.3.1 Methode, Vorgehensweise

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird die von der Probe, nach Bestrahlung mit polychromatischem Röntgenlicht emittierte Röntgenstrahlung detektiert. Die Wellenlängen dieser emittierten Röntgenstrahlung sind charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Elemente. Mittels einer qualitativen und quantitativen Analyse ist es möglich, die chemische Zusammensetzung der Glasprobe zu bestimmen. Die Gehalte der enthaltenen Elemente werden im Allgemeinen in Gewichtsprozenten angegeben.



Abbildung 64: Links: Die im Vorhaben verwendete RFA inkl. Probeneinhausung. Rechts: Fertig präparierte Spektroskopie-Probe während der Messung (Quelle: HVG)

Die im Vorhaben verwendete RFA ist ein handgehaltenes Modell der Firma Bruker vom Typ TITAN 800 (vgl. **Abbildung 64**). Mit diesem Gerät ist es möglich, Elemente mit einer Ordnungszahl größer gleich $Z = 12$ (Magnesium) zu detektieren. Eine entscheidende Voraussetzung hierfür ist die Verfügbarkeit einer

entsprechenden Kalibrierung speziell für Natron-Kalk-Silicat-Glas. Es ist wichtig zu beachten, dass einige Elemente, darunter Wasserstoff, Helium, Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Neon und Natrium, nicht durch dieses Analysegerät erfasst werden können. Dies gilt insbesondere für den nicht unerheblichen Natriumgehalt in Natron-Kalk-Silicat-Gläsern. Die Ausgabe der quantitativen Ergebnisse erfolgt direkt vom Gerät und der Software. Um diese Einschränkung des Gerätes zu kompensieren, wurden mittels nasschemischer Methoden bestimmte Natriumgehalte bei der Datenauswertung eingefügt. Um die Genauigkeit der Messung zu erhöhen, wurde jeder Messpunkt drei Mal unter identischen Randbedingungen gemessen und der arithmetische Mittelwert gebildet.

9.3.2 Messergebnisse

Da der Anteil an Na_2O durch die RFA nicht erfasst werden kann, wurde für alle Glasproben ein Massenanteil $w(\text{Na}_2\text{O}) = 14 \text{ wt.-%}$ angenommen. Die Messergebnisse der restlichen Bestandteile wurden somit auf $100 \text{ wt.-%} - 14 \text{ wt.-%} = 86 \text{ wt.-%}$ normiert.

9.3.2.1 Floatglas

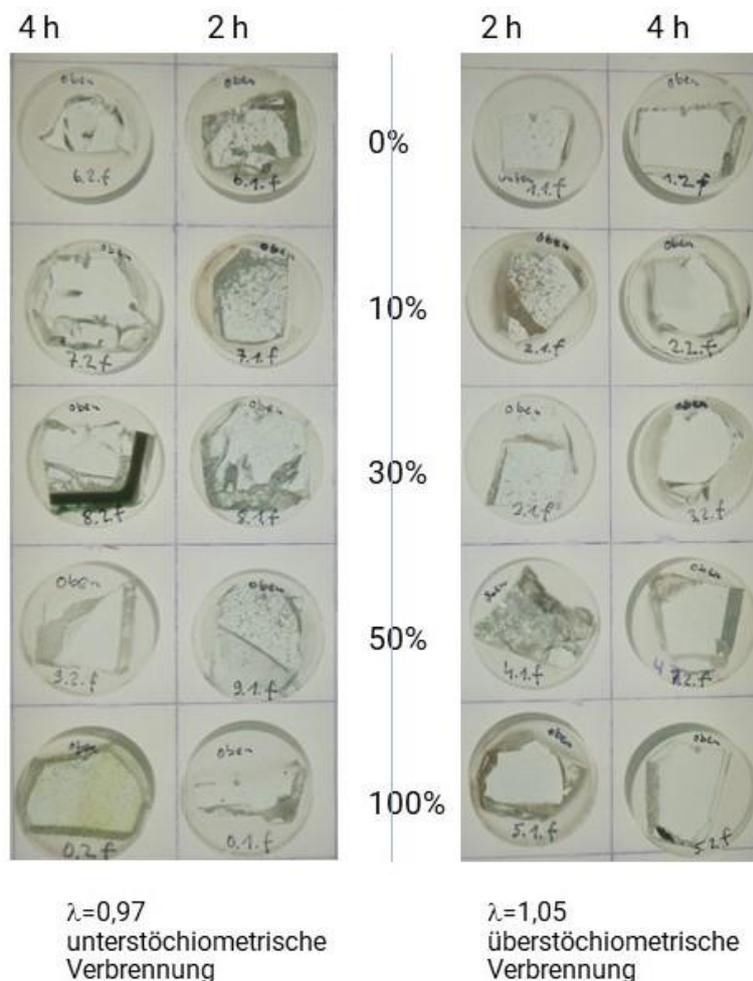


Abbildung 65: Übersicht über die Floatglas-Glasproben. Bei einigen Proben (beispielsweise 10 % H_2 2h) ist eine beginnende Entglasung (Kristallisation) aufgrund einer zu hohen Temperatur beim Abtempern zu erkennen. Die Bezeichnung „oben“ auf den Spektroskopie-Proben gibt diejenige Seite an, die beim Tiegel in Richtung der Glasbadoberfläche zeigte. (Quelle: HVG)

Bei den Floatglas-Proben handelt es sich um Gläser, die unter der Verwendung eines üblichen Industriegemenges für Float-/Flachglas erschmolzen wurden.

Die Floatglasprobe, die bei 100 % Wasserstoff unter reduzierender Atmosphäre erschmolzen wurde, zeigt bräunliche Schlieren, die auf die Bildung des Braunchromophors hinweisen. Dies ist wahrscheinlich auf die Reduktion des im Glas enthaltenen Schwefels zurückzuführen.

9.3.2.2 Weißglas

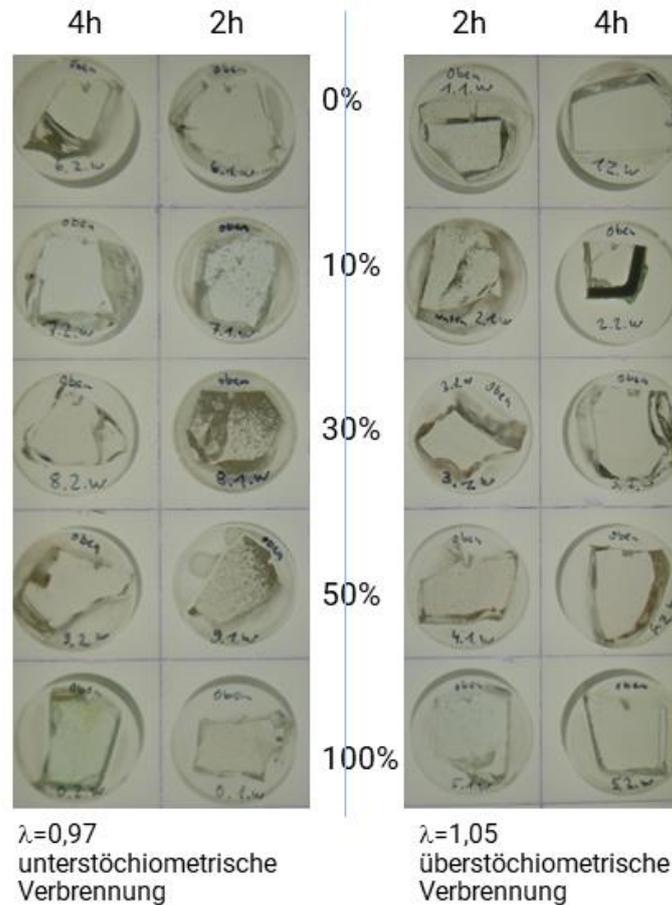


Abbildung 66: Übersicht über die Weißglas-Glasproben. Bei einigen Proben (beispielsweise 30 % H₂ 2h) ist eine beginnende Entglasung (Kristallisation) aufgrund einer zu hohen Temperatur beim Abtempern zu erkennen. Die Bezeichnung „oben“ auf den Spektroskopie-Proben auf den Spektroskopie-Proben gibt diejenige Seite an, die beim Tiegel in Richtung der Glasbadoberfläche zeigte. (Quelle: HVG)

Die stark reduzierenden Eigenschaften einer Schmelze bei 100 % Wasserstoff unter reduzierender Ofenatmosphäre sind bei der Weißglas-Probe ganz links unten gut zu erkennen. Diese zeigt nicht nur braune Schlieren, die auf sich bildendes Braunchromophor zurückzuführen sind, sondern auch einen leichten Blaustich, der von zweiwertigem Eisen herrührt.

9.3.2.3 Grünglas

Bei den Grünglas-Proben handelt es sich um Gläser, die unter der Verwendung eines üblichen Industriegemenges für grünes Behälterglas erschmolzen wurden.

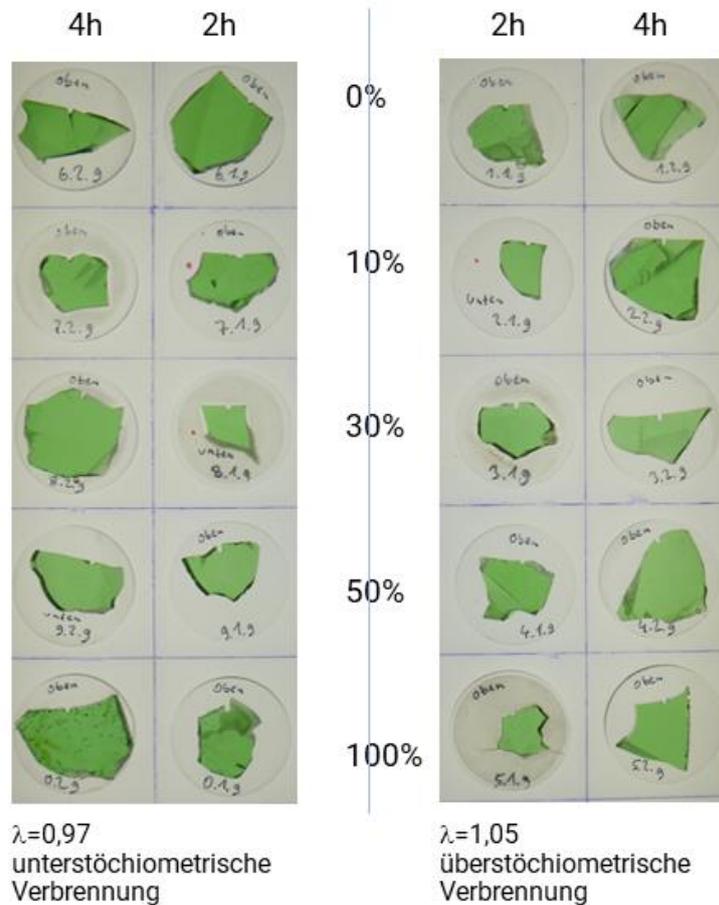


Abbildung 67: Übersicht über die Grünglas Glasproben. Die hellere Farbe bei einigen Proben rührt von einer geringeren Dicke des Glases her. Die Bezeichnung „oben“ auf den Spektroskopie-Proben gibt diejenige Seite an, die beim Tiegel in Richtung der Glasbadoberfläche zeigt (Quelle: HVG)

Das verwendete Grünglas-Gemenge zeigt sich unempfindlich gegenüber den Versuchsbedingungen. Der Grund hierfür ist, dass die Grünfärbung dieses Glases durch Chrom-(III)-Ionen erfolgt. Der Oxidationszustand dieser Ionen ist so stabil, dass er durch die angelegten Randbedingungen nicht verändert wird. Die Farbunterschiede innerhalb der Probenreihe erklären sich durch die unterschiedliche Dicke der Proben nach der Präparation. Bei der Glasprobe, die unter 100 % Wasserstoff bei reduzierenden Bedingungen erschmolzen wurde, ist eine erhöhte Anzahl von Blasen zu beobachten. Dies ist ein Hinweis auf die Reduktion von Schwefel von S^{4+} zu S^{2-} , was mit der Abspaltung von Wasser einher geht.

9.3.2.4 Braunglas

Bei den Braunglas-Proben handelt es sich um Gläser, die unter der Verwendung eines üblichen Industriegemenges für braunes Behälterglas erschmolzen wurden.

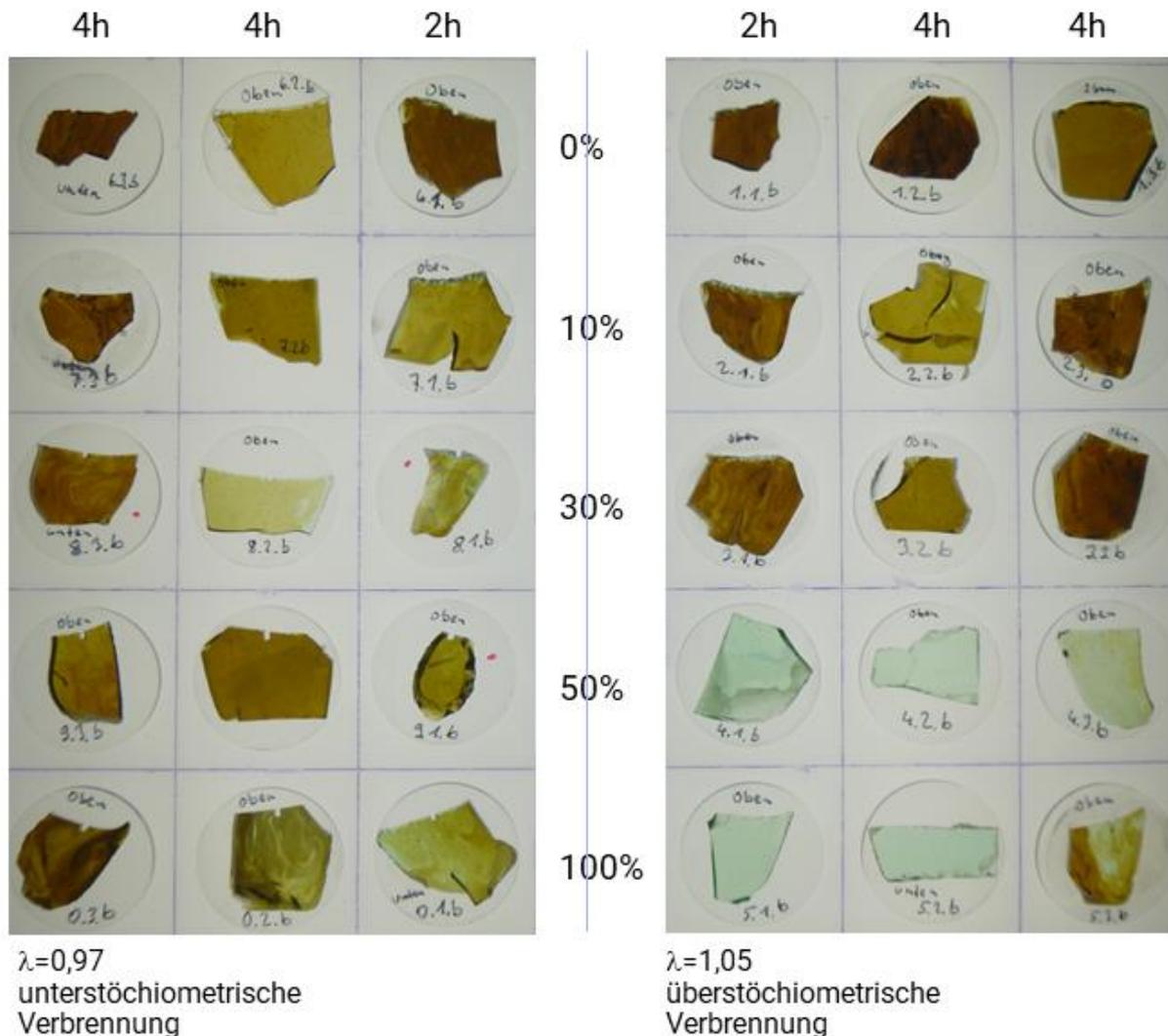


Abbildung 68: Übersicht über die Braunglas-Glasproben. Die hellere Farbe bei einigen Proben rührt von einer geringeren Dicke des Glases her. Die Bezeichnung „oben“ auf den Spektroskopie-Proben gibt diejenige Seite an, die beim Tiegel in Richtung der Glasbadoberfläche zeigt (Quelle: HVG)

Die in **Abbildung 68** gezeigten Braunglas-Glasproben zeigen ein komplexeres Verhalten, die Farbe betreffend, als die anderen Glasproben. Der Grund hierfür ist die im Folgenden angesprochene Bildung des Braunchromophors. Trotz der großen Abweichungen der Farbwerte lässt sich ein genereller Trend beobachten: Höhere Wasserstoffgehalte in Kombination mit einer oxidierenden Atmosphäre führen dazu, dass das Braunchromophor nicht mehr gebildet wird (vgl. Glasproben 4.2/4.2 bzw. 5.1/5.2). Die Proben 4.3 und 5.3, die unter den gleichen Versuchsbedingungen geschmolzen wurden, zeigen die Grünfärbung nicht, oder nicht in dieser Intensität. Hierfür könnte die höhere Viskosität des Glases während der Schmelze, aufgrund der niedrigeren Schmelztemperatur, der Grund sein. Die Grünfärbung der Glasproben lässt sich dadurch erklären, dass das Braunchromophor nicht gebildet werden konnte. Dieses Farbchromophor besteht aus zwei Bestandteilen: Zum einen dreiwertiges Eisen und zum anderen zweiwertig negativer Schwefel.

Unter den herrschenden Bedingungen (oxidierende Feuerung) ist die Tendenz des Eisens vom dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand reduziert zu werden gering. Der Schwefel liegt in einer oxidierend eingestellten Schmelze eher als SO_4^{2-} vor und trägt somit nicht zur Bildung des Braunchromophors bei. Da Schmelzversuche mit Wasserstoffgehalten kleiner 50 Vol.-% auch unter oxidierender Feuerung die Bildung des Braunchromophors zeigen, ist das Fehlen desselben bei den Schmelzversuchen mit hohen Wasserstoffgehalten wahrscheinlich auf das Abdampfen des Schwefels, wie vorher schon angesprochen, zurückzuführen.

9.3.2.5 Fazit

Die Veränderungen der Glasfärbung bei den verschiedenen Gläsern lässt sich auf mehrere, miteinander konkurrierende Faktoren zurückführen. Für diese Annahme spricht auch, dass die Effekte nicht linear mit dem Wasserstoffgehalt im Brenngas korrelieren.

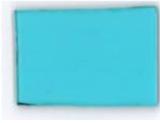
Im Wesentlichen kommen zwei Effekte zum Tragen:

1. Die Gegenwart von 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 (auch bei reinem Methan) und Sauerstoff 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 ($\lambda = 0,97$) z. B. 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 Färbänderungen 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 Gispn 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.

Für das Vorhandensein dieses Effekts spricht, dass bei allen Proben, die unter 100 % Wasserstoff und reduzierender Ofenatmosphäre erschmolzen wurden, entsprechende Schlieren zu erkennen sind.

2. Trotz der bisher besprochenen reduzierend wirkenden Vorgänge wird, wie oben beschrieben, bei hohen Wasserstoffzumischraten unter oxidierenden Bedingungen, auch das Braunchromophor zerstört oder kann sich nicht ausbilden. Hier kommt ein weiterer Mechanismus zum Tragen, der die Bildung von in Richtung Eisenblau gefärbten Gläsern begünstigt. **Abbildung 69** 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 |  |  |
| | ohne |  |  |

 Δ) Reduktion mit Kohle
*) Reduktion durch Unterdruck

Abbildung 69: 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-Verbrennung 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 [45] [46].

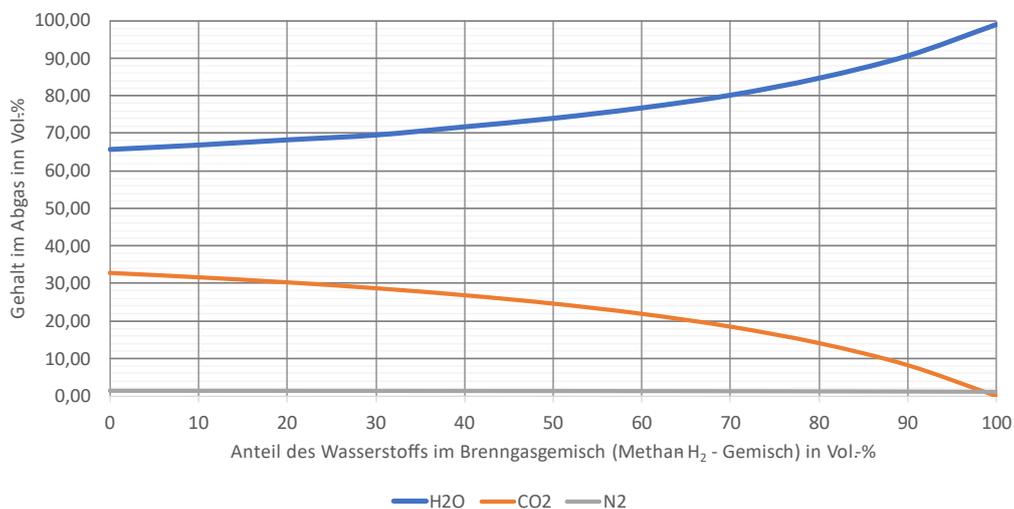


Abbildung 70: Abgaszusammensetzung der Hauptkomponenten und Wasser(dampf)anteil im feuchten Abgas bei einem Erdgas-Wasserstoff-Gemisch mit unterschiedlichen Vol.-Anteilen bei einer Oxy-fuel-Verbrennung (Quelle: GWI)

Abbildung 70 demonstriert, wie sich der Feuchtegehalt des Abgases mit zunehmendem Wasserstoffgehalt bei Oxy-fuel-Befuerung erhöht. Für die Berechnung werden folgende Reinheiten der Gase angenommen: Methan und Wasserstoff sind rein, Sauerstoff für Oxy-fuel-Verbrennung besteht aus 98 Vol.-% O₂ und 2 Vol.-% N₂. Mit steigendem Wasserdampfgehalt des Abgases nimmt der Schwefelgehalt der Glasschmelze ab und Schwefel wird freigesetzt [46]. 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.

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 Farbedruck verursacht. Das Chrom im Glas stabilisiert die Farbgebung durch die Anwesenheit des Cr^{3+} . Abschließend lässt sich sagen, dass das Schmelzen von Float- und Behälterglas mittels eines vollständig oder teilweise mit Wasserstoff befeuerten Schmelzaggregats möglich ist. Da aber, gerade beim Braunglas Anpassungen in der Gemengezusammensetzung nötig sind, kann eine starke Variation des Wasserstoffgehalts im Brenngas zu Problemen in der Produktion führen.

9.4 UV/Vis-Spektroskopie

Aus den gesägten Schmelzproben wurden Glasstücke herausgesucht, die sich für eine Präparation zu mindestens 1 cm² großen Durchstrahlungsproben eignen. Diese wurden anschließend mit einem 2-Komponenteneinbettmittel (ClaroCit) zu Proben mit einem Durchmesser von 40 mm eingebettet. 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. Die Dicke der fertigen Proben beträgt ca. 10 mm für das weiße Behälterglas und das Floatglas, sowie ca. 2 mm für die farbigen Gläser.

9.4.1 Methode – Gerät

Alle Glasproben wurden mit einem Lambda-365 Zweistrahl-Spektrophotometer von PerkinElmer unter Verwendung einer Integrationskugel vermessen. Die prinzipielle Vorgehensweise ist in **Abbildung 71** dargestellt.

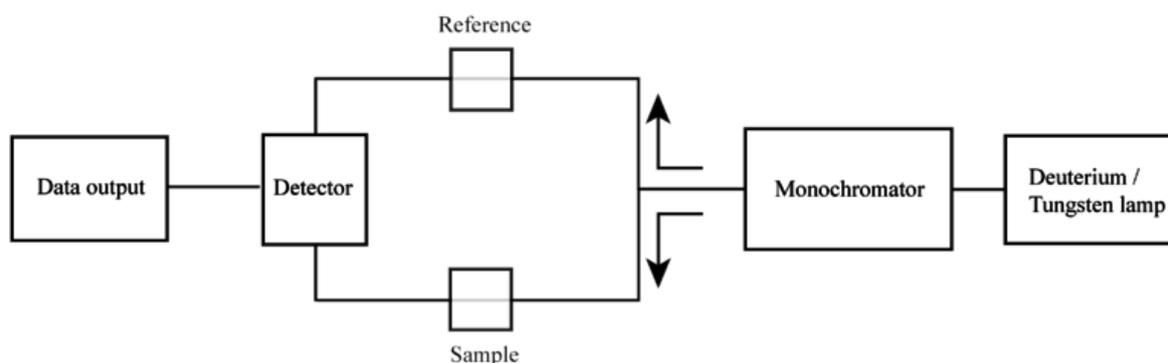


Abbildung 71: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrophotometers

Als Probenmaterial wurden planparallel polierte Glasproben mit einer zu untersuchenden Fläche von mindestens 1 cm² verwendet. Für farblose Glasproben betrug die Dicke 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.

9.4.2 Ergebnisse & Auswertung

Von allen Glasproben wurden die Reflexions- und Transmissionsspektren aufgenommen, um dann die reflexionskorrigierten Spektren der optischen Dichte (OD) zu berechnen (vgl. Gl. 9,1).

$$OD = -\log\left(\frac{I_{\text{Trans}}}{I_{\text{ges}} - I_{\text{Refl}}}\right)/d \quad \text{Gl. 9.1}$$

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

Beispiele für Transmissions- und Reflexionsspektren werden in **Abbildung 72** 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.

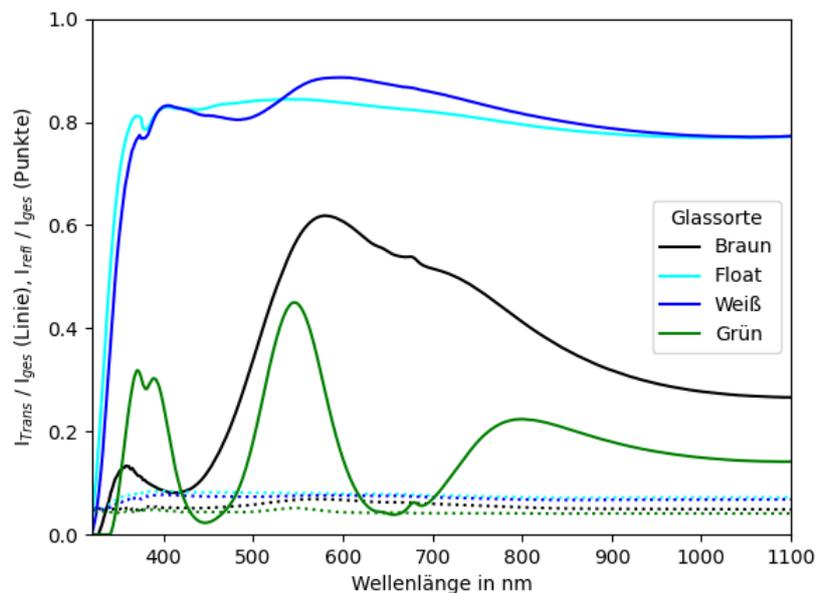


Abbildung 72: Beispielhafte Transmissions- (durchgehende Linie) und Reflexionsspektren (gepunktete Linie) der vier untersuchten Glassorten (Quelle: HVG)

Abbildung 73 zeigt die optische Dichte der Glasproben aus **Abbildung 72** 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. [47] [48]). 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.

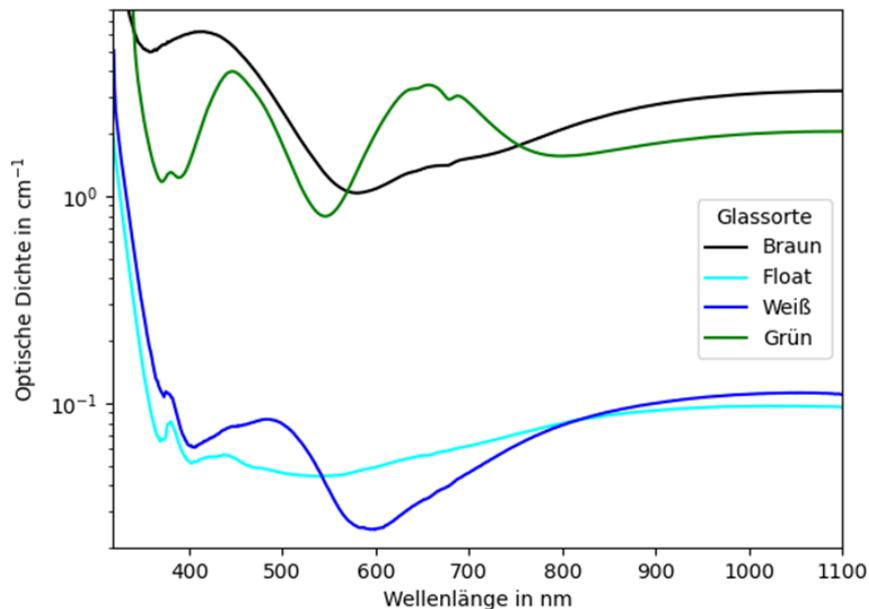


Abbildung 73: Optische Dichte (OD) verschiedener farbiger Gläser im Vergleich (Quelle: HVG)

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 [47]. 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. In diesem 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 [47] und den verschiedenen Übergängen des Selen [49] wird die Absorption über den betrachteten sichtbaren Wellenlängenbereich gleichmäßiger 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 [50] angegebenen Dämpfungskoeffizienten berechnet.

9.4.3 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-Zustands 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. Insbesondere im Braunglas sind für die Bildung des Eisensulfid-Chromophors die Anteile an Fe^{3+} und S^{2-} von Bedeutung. Da Fe^{3+} überwiegend in oxidierten Gläsern vorkommt, während S^{2-} stärker reduzierende Bedingungen erfordert, ist der Bereich des Eisensulfid-Chromophors besonders

empfindlich. Die jeweiligen Anteile im Glas können mit RFA und Spektrophotometrie zumindest semi-quantitativ erfasst werden.

9.4.4 Farbwerte

Abbildung 74 zeigt die Farbwerte aller im Projekt geschmolzenen Glasproben in Abhängigkeit von ihrer Glassorte und der Schmelzbedingungen. Floatglasproben und die Proben des weißen Behälterglas liegen wie erwartet auf der Mitte der Skala. Grüne Glasproben weisen eine geringe Streubreite mit a-Werten zwischen -20 und -15 sowie b-Werten zwischen 15 und 20. Charakteristisch ist ein linearer Zusammenhang der a- und b-Werte in diesen Glasproben. Dem gegenüber sind die Farbwerte der Braunglasproben sehr weit gestreut und reichen von einem dunklen Braun (a-Wert ca. 10, b-Wert ca. 30) über hellere Brauntöne bis hin zu einer blassgrünen Färbung (negative a-Werte). Ein Einfluss der Schmelzbedingungen (oxidierend und reduzierend) auf die Färbung ist nicht zu erkennen.

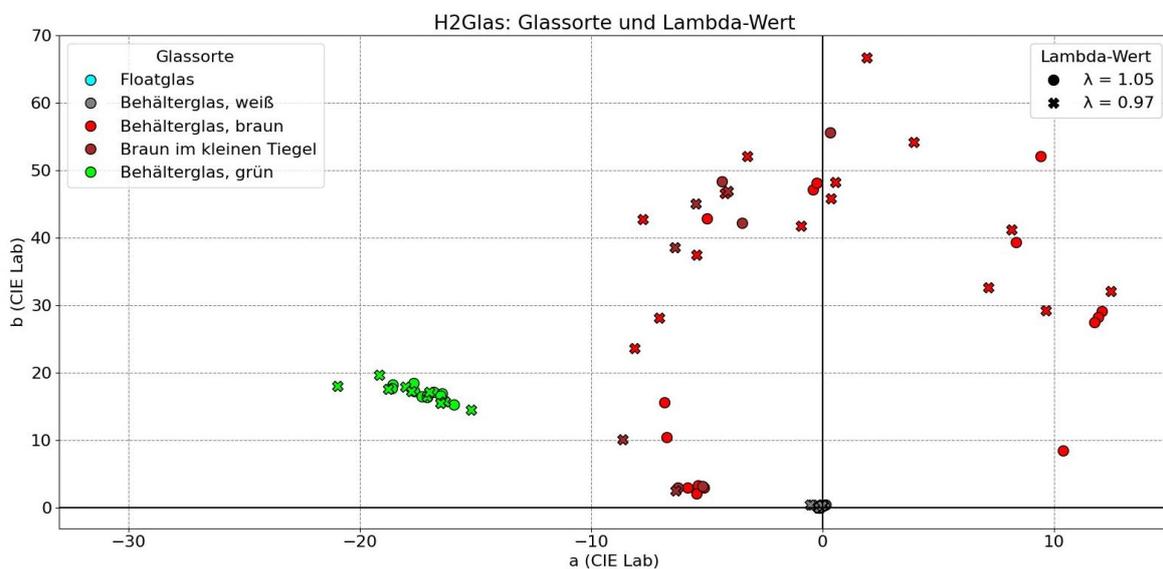


Abbildung 74: Farbwert aller Glasproben nach CIE Lab-Skala (Quelle: HVG)

9.4.5 Einflussfaktoren zur Bildung des Braunchromophors

In **Abbildung 75** werden die relativen Anteile an Fe^{2+} mit dem Anteil an Schwefel (mass/mass) verglichen. In den farblosen Gläsern ist der Anteil an Fe^{2+} sehr gering, entsprechend einer oxidierenden Umgebung. Ein Einfluss der Befuerung ist in diesen Proben nicht zu erkennen. Grünglasproben zeigen einen relativen Anteil an Fe^{2+} zwischen 5 und 20 %, mit einem einzelnen Ausreißer bei ca. 28 %. Die Zusammensetzung des Brenngases wirkt sich durch das dominant wirkende grüne Cr^{3+} -Chromophor nicht auf die Farbe aus. Deutlicher sichtbar ist der Einfluss des Brenngases auf das Braunchromophor: Während bei reiner Methanbefuerung alle Proben Anteile an Fe^{2+} über 40 % aufweisen, sinkt der Anteil an Fe^{2+} mit steigendem Anteil an Wasserstoff im Brenngas ab auf Werte bis zu etwa 30 % Fe^{2+} . Der Einfluss der Färbung, hier dargestellt durch die Eigenfarbe der jeweiligen Punkte, nimmt mit sinkendem Anteil an Fe^{2+} ebenfalls deutlich ab. Weiterhin ist in den braunen Glasproben auffällig, dass der Anteil an Schwefel in Braunglasproben mit steigendem Anteil an Wasserstoff im Brenngas sinkt. Dies ist möglicherweise durch den hohen Wasserdampfgehalt in der Atmosphäre über der Schmelze ausgelöst: Der

reduzierte Schwefel S^{2-} kann mit dem Wasser zu Schwefelwasserstoff reagieren, welcher anschließend gemäß Gleichung 9.2 abdampft:



Die daraus resultierende Verarmung an Schwefel führt ebenfalls zu einer geringeren Bildung des Braunschrophors.

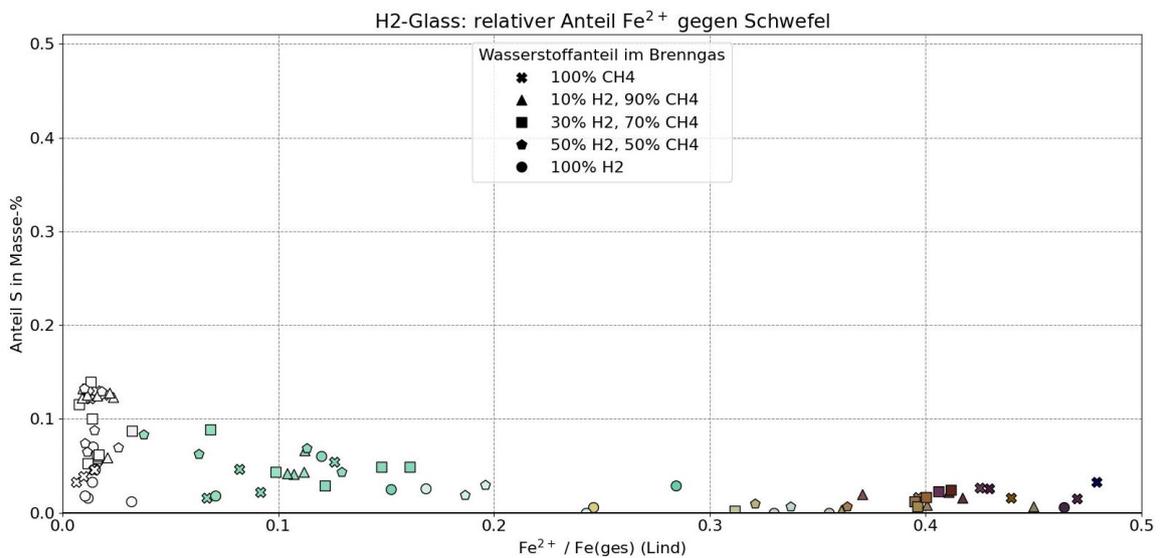


Abbildung 75: Vergleich des Anteils an Schwefel (gesamt) mit dem relativen Anteil an Fe^{2+} . Ein hoher Anteil an Fe^{2+} entspricht einem stark reduzierend geschmolzenem Glas. Der Farbwert der Glasprobe entspricht etwa der Färbung der jeweiligen Punkte (Quelle: HVG)

10 Untersuchung von Feederbrennern (Vormischbrenner)

In der Glasproduktion durchläuft das geschmolzene Glas einen sogenannten Feeder, wo die Glasschmelze auf eine definierte und gleichmäßige Temperatur eingestellt wird. Dieser Produktionsschritt ermöglicht der Glasschmelze, die erforderliche Viskosität zu erreichen, damit sie im nächsten Schritt in die gewünschte Produktform verarbeitet werden kann. Der Feeder verwendet zahlreiche kleine Vormischbrenner, die mit Erdgas betrieben werden. Anders als bei Underport-Brennern werden bei Vormischbrenner Brennstoff und Oxidator vorgemischt und anschließend gezündet. Diese Besonderheit erfordert spezielle Konstruktionsmaßnahmen, die einen Flammenrückschlag verhindern sollen.

Während Vormischbrenner für Erdgas-Luft-Gemische als etablierte Technologie gelten, birgt der Einsatz von Wasserstoff zusätzliche Risiken, da Wasserstoff deutlich höhere Flammgeschwindigkeiten aufweist. Dies erfordert besondere Sicherheitsmaßnahmen, um eine unkontrollierte Verbrennung oder einen Flammenrückschlag zu verhindern. Im Rahmen des Projektes wurde daher das Verhalten der Vormischbrenner (Feederbrenner) bei Verwendung von Wasserstoff eingehend untersucht.

10.1 Experimentelle Untersuchungen

Der Versuchsstand ist in **Abbildung 76** dargestellt. Der Ofen verfügt über einen Ofenraum von etwa 3.050 x 1.560 x 2.040 mm und vier Strahlheizrohre, die den Ofenraum indirekt erwärmen können, ohne die Ofenatmosphäre durch Abgas zu beeinflussen. An der Ofenstirnwand ist ein Brenner montiert, der aus 3 Gaslanzen mit je 5 kW Brennerleistung besteht, die nebeneinander angeordnet sind. Die Gaslanzen münden in einem Brennerstein, der als Flammhalter fungiert. **Abbildung 76** zeigt die Gaslanzen und den Brennerstein. Im Feeder der Glasindustrie sind mehrere Brenner dieser Größenordnung installiert, um Temperaturen von 1.200 °C zu ermöglichen. Um während der Versuche ähnliche Temperaturen zu erreichen, wurde der Ofen indirekt über die Strahlheizrohre beheizt. Die Brennerleistung und die Luftzahl betragen 15 kW bzw. 1,05.



Abbildung 76: Aufbau des Versuchsstandes (Quelle: GWI)

Die Versuchsmatrix ist in **Abbildung 77** grafisch dargestellt. Insgesamt sind 3 übergeordnete Kategorien, die sich an potenziellen Regelungsstrategien orientieren, wie sie an einer realen Anlage installiert sein können (keine Regelung, Luftregelung, Oxidator- und Brenngasregelung) untersucht worden. Im

ersten Schritt wurden die Auswirkungen der Regelungsstrategie auf die Verbrennung bei unterschiedlichen H_2 -Zumischraten im Erdgas untersucht.

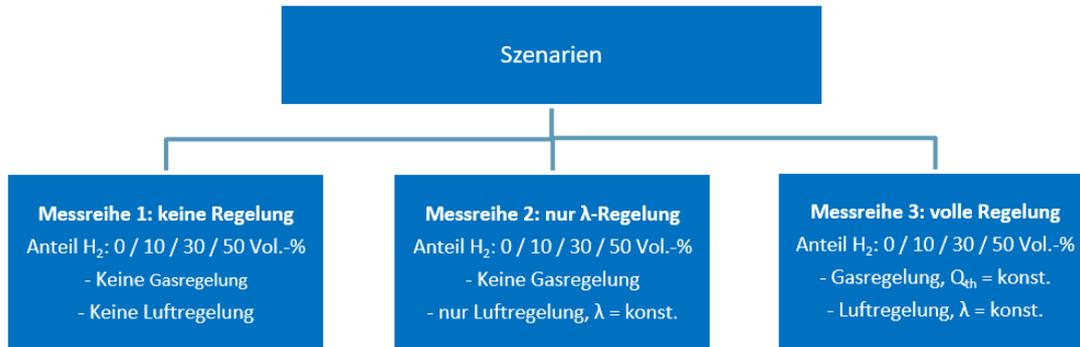


Abbildung 77: Versuchsmatrix (Feederbrenner)

In **Abbildung 78** sind die Ergebnisse der Abgasmessung zusammengefasst. Die Brennstoffleistung sinkt, wenn der Brenngasvolumenstrom nicht durch eine entsprechende Regelung angehoben wird, da der volumetrische Heizwert von Wasserstoff etwa drei Mal geringer ist als der von Erdgas. Falls die Anlage keine Luftregelung aufweist, führt dies zu einem erheblichen Anstieg des Luftüberschusses. Infolgedessen sinkt die Ofenraumtemperatur, da ein Teil der Wärmeenergie zum Aufheizen des in der Luft mitgetragene N_2 aufgewendet wird. Die Temperatursenkung hat geringere NO_x -Emissionen zur Folge. Die CO-Werte sinken mit zunehmendem Wasserstoffanteil im Brenngas, da der Kohlenstoffgehalt im Brenngas durch die Substitution von Wasserstoff verringert wird.

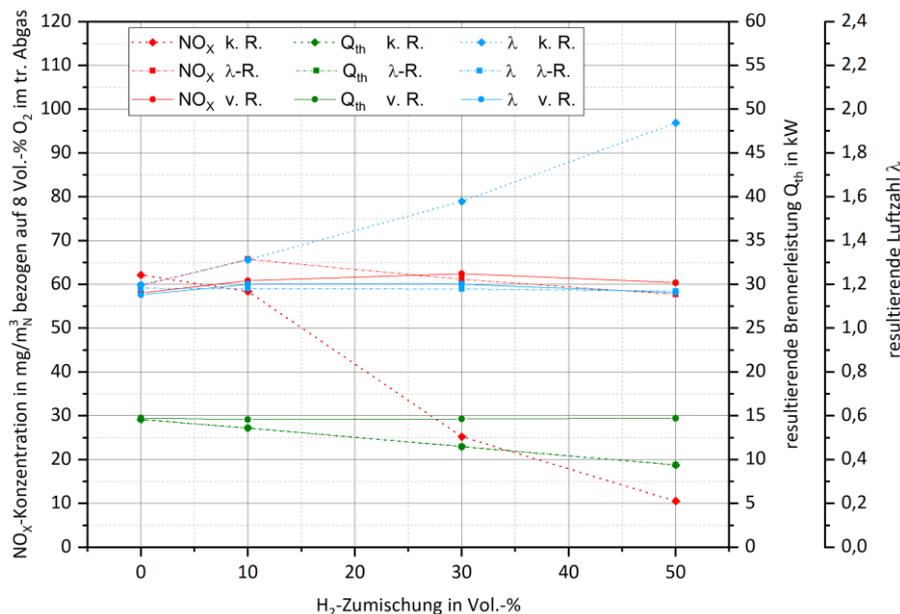


Abbildung 78: Zusammenfassung der Messergebnisse (Air-Fuel) (Quelle: GWI)

Der Einfluss von Wasserstoff auf die Flamme für verschiedene Regelungsstrategien ist in **Abbildung 80** gezeigt. Zur Visualisierung der Flamme wurde die emittierte UV-Strahlung der OH-Radikale mit Hilfe einer OH-Kamera detektiert. Hierbei wurden jeweils 50 Bilder mit einer Aufnahmezeit von 10 Hz aufgenommen. Aufgrund der Flammenposition wurde die Kamera nicht konventionell rechtwinklig zum Ofen positioniert, sondern um einen angemessenen Winkel verschoben.



Abbildung 79: Blickwinkel von OH-Aufnahmen (Quelle: GWI)

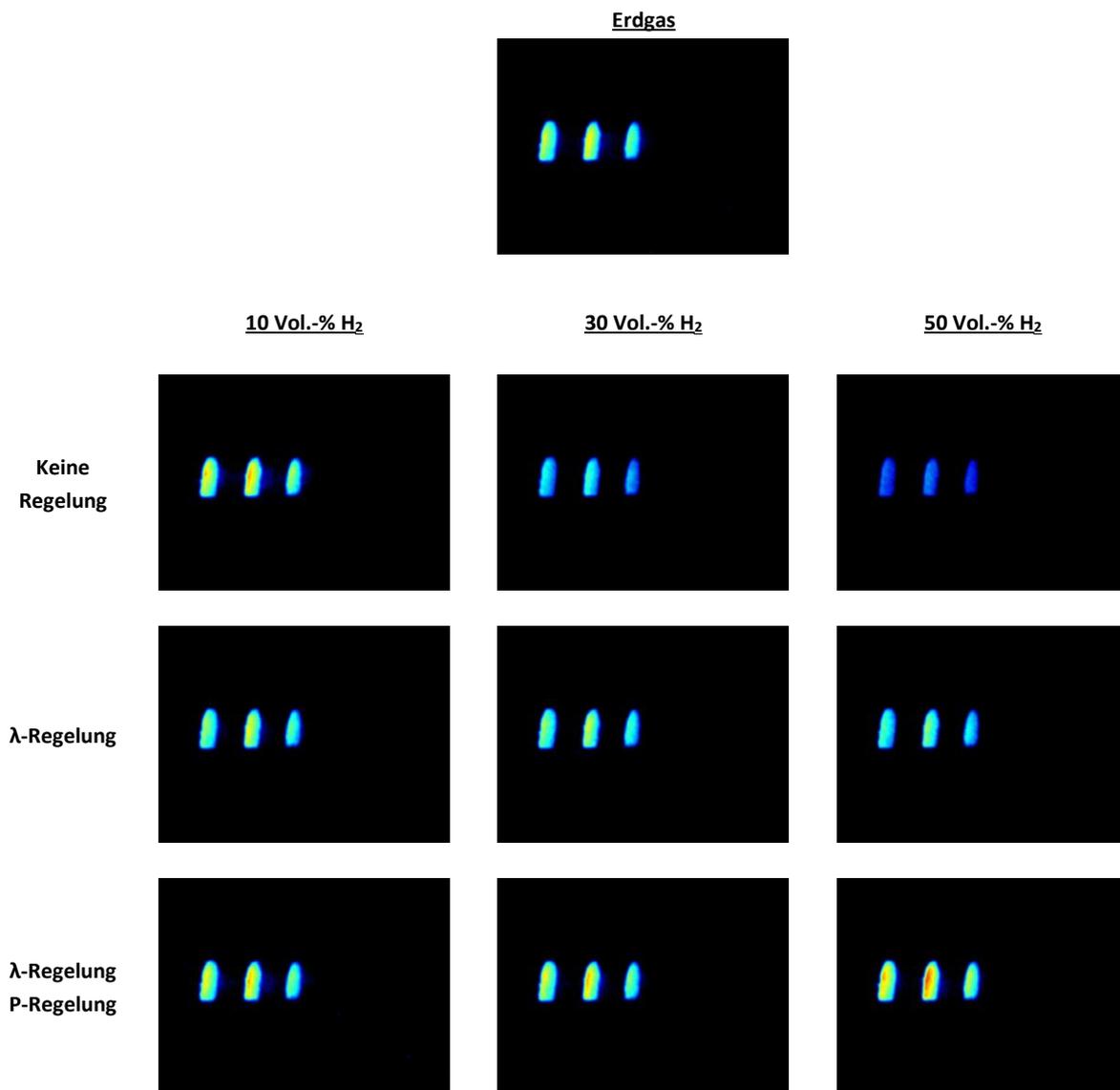


Abbildung 80: OH-Visualisierungen bei H₂-Zumischung für verschiedene Regelungsstrategien (Air-Fuel) (Quelle: GWI)

Die Ergebnisse legen nahe, dass die Reaktion im Wesentlichen im Brennerstein stattfindet. Bei höheren Wasserstoffanteilen und fehlender Regelung zeigt sich eine deutliche Abnahme der OH-Intensität. Im Gegensatz dazu sinkt die OH-Intensität moderater, wenn die Oxidatorzahl konstant gehalten wird. Bei einer Zugabe von Wasserstoff, bei der sowohl die Brennerleistung als auch die Luftzahl gesteuert werden, ändert sich dieser Trend, und die OH-Intensität nimmt zu. (vgl. **Abbildung 80**)

Basierend auf den Ergebnissen wurde in einer nachfolgenden Experimentreihe die Zugabe von Wasserstoff bis zur Verwendung von reinem Wasserstoff unter vollständiger Anwendung einer Regelungsstrategie untersucht. Die Ergebnisse zeigen auf, dass die OH-Intensität mit steigendem Wasserstoffanteil im Brenngas ansteigt.

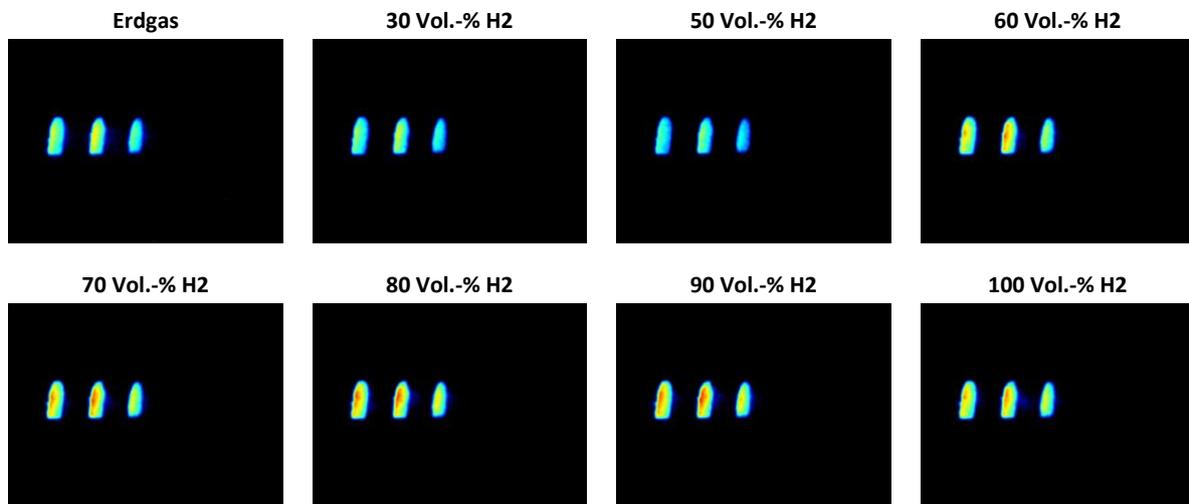


Abbildung 81: OH-Visualisierungen bei H₂-Zumischung (Air-Fuel: P und λ konstant) (Quelle: GWI)

10.2 Numerische Untersuchungen

Im Rahmen der Untersuchung von Feederbrennern wurden analog zur dritten Messreihe CFD-Simulationen durchgeführt, wobei der Fokus auf der Verbrennung von Erdgas, einem 50/50-H₂-Erdgas-Gemisch und reinem Wasserstoff lag. Numerische CFD-Simulationen stellen eine weit verbreitete Methode zur Analyse von Verbrennungs- und anderen Strömungssystemen dar, in denen komplexe und häufig turbulente Strömungsphänomene auftreten. Diese Simulationen ermöglichen eine umfassende Analyse, da nahezu jede physikalische oder thermochemische Größe visualisiert und quantifiziert werden kann. Für die Beschreibung der Strömung wurde das k- ω -SST-Modell verwendet, da dieses Modell sich in industriellen Anlagen oft bewährt hat, insbesondere bei hochturbulenten Strömungen. Zur Modellierung der Verbrennung wurde das „Partially Premixed Combustion Model“ angewendet, da es einerseits eine vorgemischte Verbrennung berücksichtigt und andererseits die Verbrennungsmodellierung von verschiedenen Brennstoffzusammensetzungen ermöglicht. Dieses Modell nutzt eine auf dem chemischen Gleichgewicht basierende, mit einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion gewichtete Chemiedatenbank in Verbindung mit der Fortschrittsvariable. Neben den Erhaltungsgleichungen für Impuls und Energie löst dieser Ansatz zusätzlich drei weitere Erhaltungsgleichungen für den Mischungsbruch f , die Varianz des Mischungsbruchs f' und die Reaktionsfortschrittsvariable c . Die Verbrennung wird in Abhängigkeit von f und c beschrieben. Vor der Flamme ($c = 0$) werden Brenngas und Oxidator unverbrannt gemischt, und hinter der Flamme ($c = 1$) erfolgt die Verbrennung der Mischung.

Abbildung 82 zeigt die Modellierung des Versuchsofens. An der Stirnwand ist der Brenner horizontal positioniert, bestehend aus 3 Lanzen, über die jeweils 5 kW, also insgesamt 15 kW, Brennerleistung zugeführt werden. Über dem Ofenboden befinden sich 4 Strahlheizrohre, die, wie in **Kapitel 10.1** beschrieben, eine Ofenraumtemperatur von 1.200 °C ermöglichen und somit ähnliche Temperaturbedingungen wie im Feeder der Glasindustrie schaffen. Die Wärmezufuhr durch die Strahlheizrohre wird über einen Energiequellterm an der Strahlheizrohrwand modelliert. Es wurde angenommen, dass über jedes Strahlheizrohr die gleiche Energiemenge zugeführt wird. In der Abbildung ist weiterhin die Auswertungsebene für Contour-Plots (blaue Ebene) dargestellt. Sie befindet sich auf Höhe der mittleren

Brennerachse. Um einen detaillierten Einblick zu gewährleisten, sind die Ergebnisse nur im brennernen Bereich, also dort, wo die Verbrennung stattfindet, dargestellt.

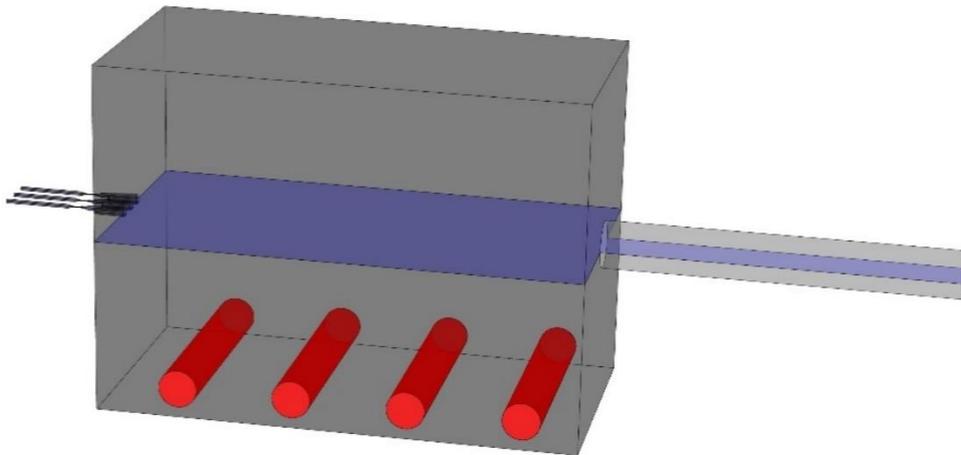


Abbildung 82: Modellierung des Versuchsofens (Feederbrenner) (Quelle: GWI)

Tabelle 6: Betriebsbedingungen Feeder

| | |
|------------------|----------------------------|
| Brennerleistung: | 3 x 5 kW (insgesamt 15 kW) |
| Luftzahl: | 1,05 |

Während einer Verbrennung entstehen die höchsten OH-Konzentrationen im Flammenkern. Die Flammenposition kann durch die Normierung der OH-Konzentration angedeutet werden (vgl. **Abbildung 83**). Die Darstellung verdeutlicht, dass die Verbrennung bereits im Brennerstein stattfindet. Der Sauerstoff wird im vorderen Bereich des Brennersteins bereits nahezu vollständig verbraucht, gleichzeitig entstehen OH-Radikale, was auf die Bildung einer Flamme hinweist. Es ist zu erkennen, dass bei Verwendung von reinem Wasserstoff die Flamme sich etwas weiter stromaufwärts etabliert. Erhöhte Temperaturen an der Stelle können zu einer potenziellen Schädigung des Brenners führen. Bemerkenswert ist, dass selbst bei Verwendung von reinem Wasserstoff die Flamme nicht zurückschlägt, sondern sich "lediglich" etwas weiter stromaufwärts etabliert. Ein Flammenrückschlag wird innerhalb der Simulation erkennbar, wenn die Reaktion beim Einströmen in den Brenner beginnt. Dieser Sachverhalt wird durch die Visualisierung der Fortschrittsvariable c verdeutlicht (**Abbildung 84**). Bei einer Brennerleistung von 15 kW beginnen sowohl Methan als auch ein 50/50-CH₄-H₂-Gemisch im hinteren Brennerbereich (Wasserstoff). Bei Einsatz von Wasserstoff etabliert sich die Flamme hingegen schon kurz vor dem Brenneraustritt. Auch wenn das noch kein Flammenrückschlag darstellt, kann dies aufgrund von hohen Temperaturen zu Brennerschädigung führen. Erwähnt sein an dieser Stelle, dass auch im Rahmen der experimentellen Versuche, der Brenner bei Einsatz von reinem Wasserstoff ordnungsgemäß funktionierte.

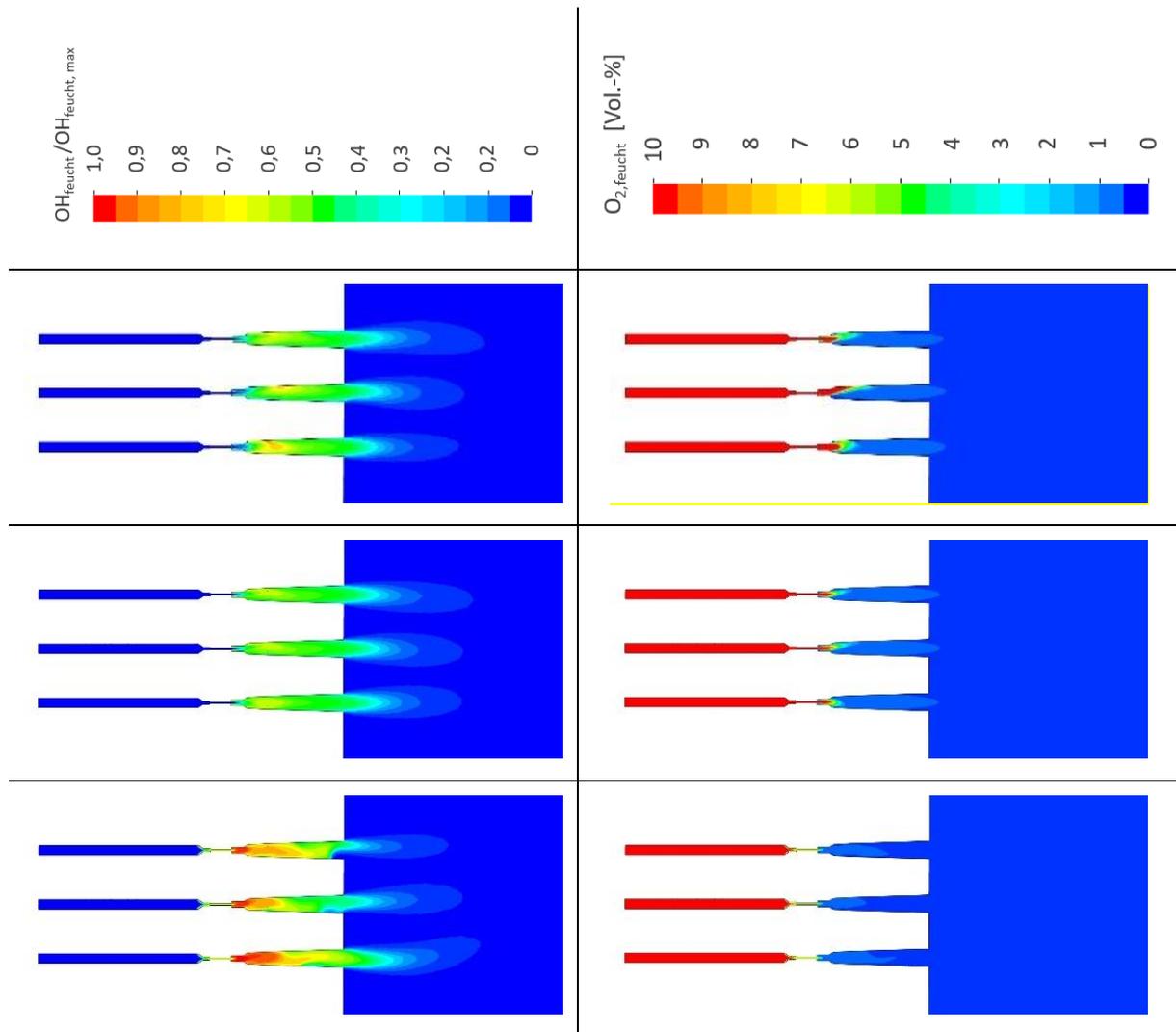


Abbildung 83: Darstellung der Flammenpositionen mit Hilfe von OH- und O₂-Visualisierung (Quelle: GWI)

Wird hingegen Wasserstoff bei einer Brennerleistung von 7,5 kW (Teillast) eingesetzt, setzt die Verbrennung am Brenneintritt ein. Ein Blick auf die Fluid- und Flammgeschwindigkeiten liefert eine Erklärung für dieses Verhalten. Anders als bei den im Rahmen des Projekts durchgeführten experimentellen Untersuchungen ermöglichen CFD-Simulationen die Visualisierung von Fluidgeschwindigkeiten im Brenner sowie, in diesem Fall aufgrund der Verbrennungsmodellierung, die Quantifizierung von laminaren und turbulenten Flammgeschwindigkeiten. Ein Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeit von Simulation mit den reaktionskinetisch bestimmten Werten aus **Abbildung 11** zeigt gute Übereinstimmungen. Die Analyse zeigt, dass so lange die Fluidgeschwindigkeiten im Brenner oberhalb der Verbrennungsgeschwindigkeit liegen, die Flamme selbst bei Verwendung von reinem Wasserstoff nicht zwangsläufig zurückschlagen muss. Wenn jedoch die Fluidgeschwindigkeiten im Brenner unterhalb der Verbrennungsgeschwindigkeiten liegen, kommt es zu einem Flammenrückschlag. Dies wird exemplarisch anhand der Verbrennung von Wasserstoff bei einer Brennerleistung von 7,5 kW verdeutlicht. Eine Reduzierung der Brennstoffleistung von 15 kW auf 7,5 kW bewirkt eine Halbierung der Fluidgeschwindigkeiten im Brenner, was dazu führt, dass die Flamme zurückschlägt. Ein ähnliches Brennerverhalten wurde bereits im Rahmen des THyGA-Projekts beobachtet, in dem verschiedene Brenner aus dem Haushaltssektor auf ihre Reaktion bei der Beimischung von Wasserstoff in Erdgas getestet wurden [51].

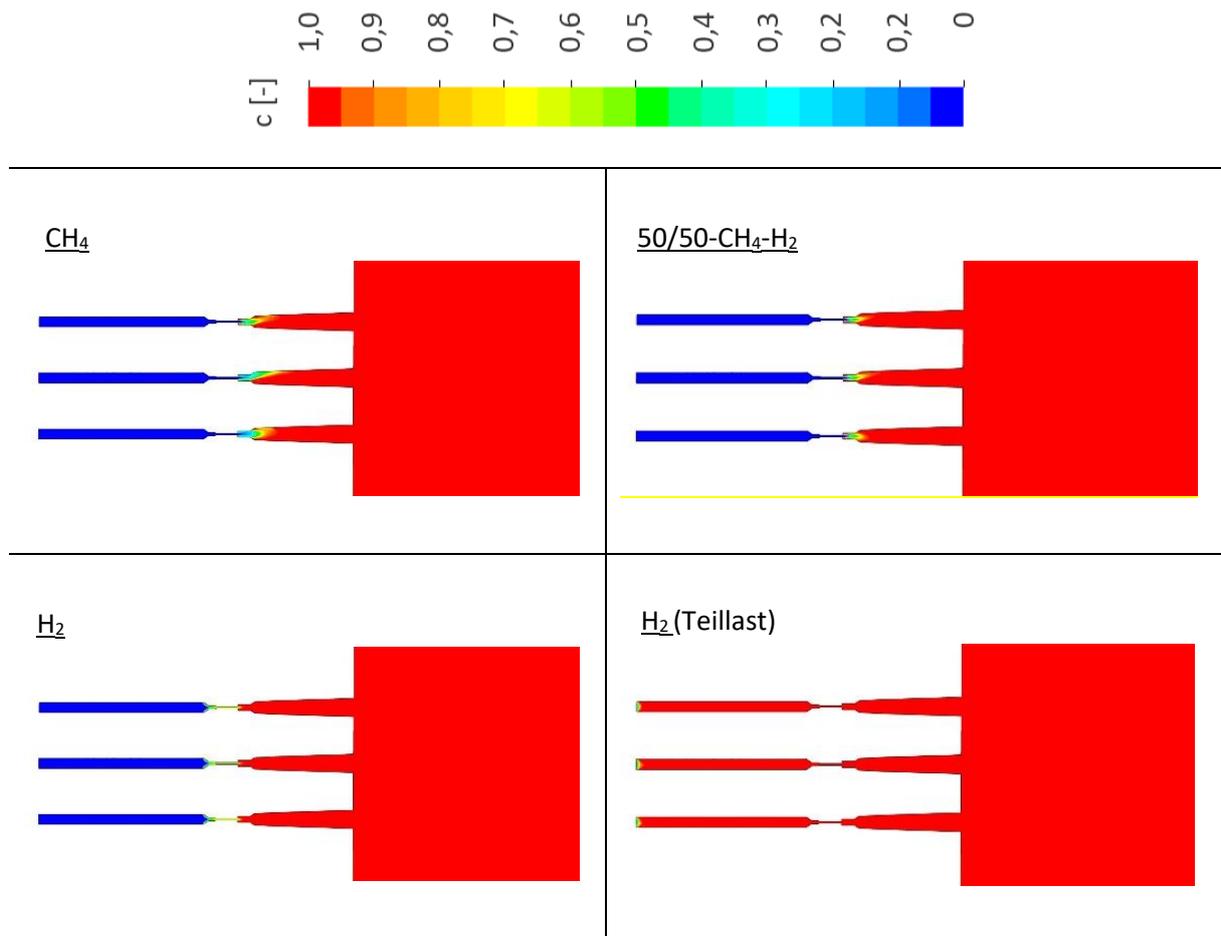


Abbildung 84: Fortschrittsvariable (Quelle: GWI)

Tabelle 7: Laminare und turbulente Flammengeschwindigkeiten gemäß Ansys Fluent Simulationen (P = 15 kW)

| | Einheit | Erdgas | 50 Vol.-% H ₂ | 100 Vol.-% H ₂ |
|-----------------------------------|---------|--------|--------------------------|---------------------------|
| Laminare Flammengeschwindigkeit | [m/s] | 0,377 | 0,605 | 2,24 |
| Turbulente Flammengeschwindigkeit | [m/s] | 4,482 | 5,255 | 42,68 |

Als nächstes wird die NO_x-Bildung im Feeder analysiert. Die NO_x-Bildung wird im Wesentlichen vom lokal verfügbarem Sauerstoffangebot sowie hohen Temperaturen begünstigt. Einen Einblick über den Temperaturen im Ofen bietet **Abbildung 85**. Die Ofentemperatur bleibt unabhängig von der Brenngas-zusammensetzung weitgehend konstant. Lediglich im Flammenkern gibt es lokal Unterschiede, die aufgrund der Skala visuell nicht erkennbar sind, jedoch in der Simulation quantifiziert werden können. In Air-Fuel-Anwendungen liegt die adiabate Flammentemperatur von Wasserstoff (2.180 °C) etwa 200 °C über der von Methan (1.985 °C). Eine Zugabe von Wasserstoff in Air-Fuel-Anwendungen führt erwartungsgemäß zu höheren lokalen Flammentemperaturen und folglich zu einem Anstieg der NO_x-Emissionen im System.

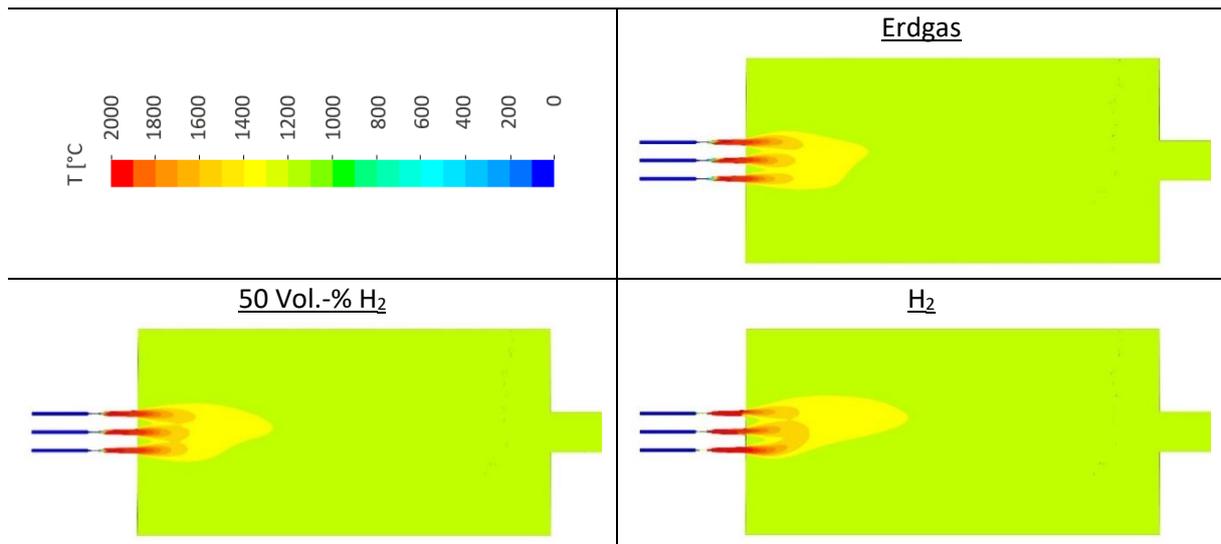


Abbildung 85: Temperaturen im Ofen (Quelle: GWI)

In CH₄-H₂-Gemischen steigt der Wasserdampf im Abgas mit steigender Wasserstoffbeimischung an (vgl. **Abbildung 13**). In Anbetracht der Tatsache, dass bei Messungen von Abgaskonzentrationen zunächst die Probe getrocknet wird, bevor anschließend die Konzentrationen gemessen werden, sinkt die Bezugsgröße erheblich [38] [39] [40]. Diese Veränderungen verleiten zu einer fehlerhaften Interpretation von Emissionen, wie in **Abbildung 86** verdeutlicht ist. Die Angaben in [ppm] (Teilchen pro Million, rechte Bildseite) im trockenen Zustand geben einen NO_x-Anstieg von 30 % bzw. 283 % an. Die Änderung der energiebezogenen NO_x-Emissionen mit 22 % und 143 % hingegen (linke Bildseite) liegen deutlich darunter. Die vorliegenden Ergebnisse betonen die Notwendigkeit, die NO_x-Emissionen auf z. B. die eingesetzte Energiemenge zu beziehen [mg/MJ], anstelle der üblichen Konzentrationseinheiten im trockenen Abgas. Letzteres verzerrt die Vergleichbarkeit aufgrund des zunehmenden Wasserdampfgehalts im Abgas von wasserstoffreichen Brenngasen.

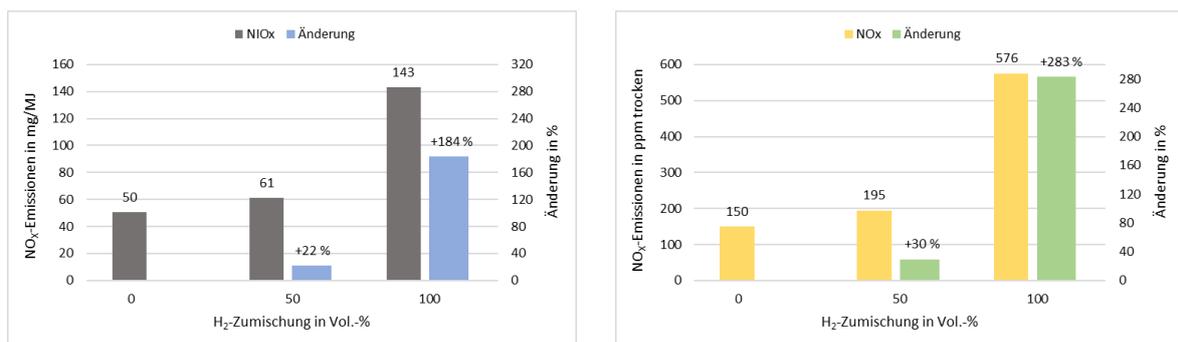


Abbildung 86: NO_x-Emissionen bei Einsatz von Feederbrennern (Vormischbrenner) (Quelle: GWI)

11 Numerische Simulationen einer Oxy-Fuel-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.

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 der Anzahl der Gitterzellen ab. Im letzten Schritt, dem Post-Processing, erfolgt die Auswertung der Ergebnisse.

11.1 Geometriemodellierung und Betriebsbedingungen

Die Glasschmelzwanne wird mit insgesamt 3,374 MW Brennerleistung und einer mittleren Oxidatorzahl von 1,13 betrieben. Die Oxy-fuel-Brenner (Rohr-in-Rohr-Brenner) sind wie in **Abbildung 87** an der Wanne montiert. Sie werden mit unterschiedlicher Brennerleistung und Oxidatorzahl belastet. Ziel ist es die Auswirkungen von Wasserstoff auf den Verbrennungsprozess, die Wärmeübertragung und das Strömungsverhalten im Ofen zu analysieren. Prozesse in der Glasschmelze, wie z. B. das Ausdampfen von CO₂, können nicht ohne Weiteres im Detail modelliert werden. Stattdessen wurden für das Glasbad ein Temperatur- und Emissivitätsprofil angegeben, die auf Basis von Erfahrungen in Zusammenarbeit mit der HVG entwickelt wurden.

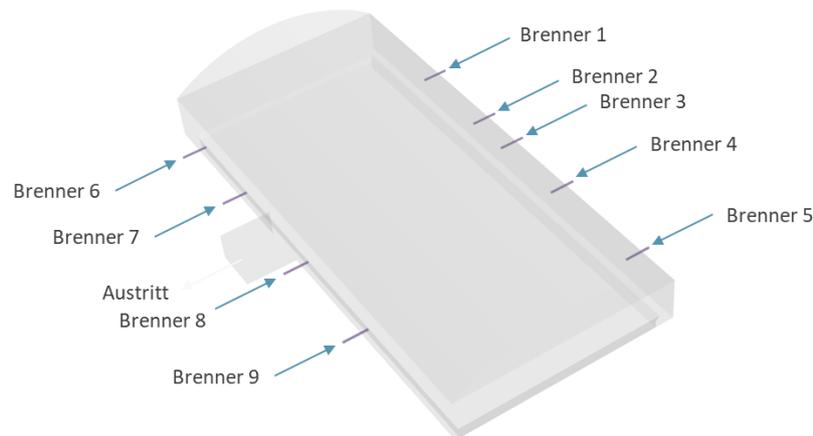


Abbildung 87: Modellierung einer Oxy-Fuel-Glasschmelzwanne (Quelle: GWI)

Tabelle 8: Betriebsbedingungen einer Oxy-Fuel-Glasschmelzwanne

| | |
|--------------|----------|
| Leistung | 3,374 MW |
| Oxidatorzahl | 1,13 |

Im Regelbetrieb besteht das Erdgas aus Folgenden Komponenten:

Tabelle 9: Erdgaszusammensetzung

| 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 |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|-----------------|----------------|-------|
| 96,1526 | 2,8330 | 0,1627 | 0,0910 | 0,0157 | 0,3799 | 0,3651 | 100 |

11.2 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 industriell relevanten 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 rechenzeitintensiv. 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 [52].

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 [35]. Durch diese 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 gelöst wird, werden bei tabellenbasierten Verfahren nur zwei weitere Transportgleichungen für den mittleren

Mischungsbruch und die mittlere Varianz des Mischungsbruches benötigt. Der numerische Aufwand bleibt damit überschaubar.

Die Strahlung wird mit dem Discrete-Ordinates-Model modelliert. In **Tabelle 10** sind die Setup Einstellungen für die CFD-Simulationen zusammengefasst.

Tabelle 10: CFD-Modellierung

| | |
|---------------------|--|
| Code: | Ansys Fluent v2021 R1 (Reynolds Averaged Navier-Stokes, stationär) |
| Turbulenzmodell: | k- ω -Modell |
| Strahlungsmodell: | Discrete Ordinates Modell (DO) |
| Verbrennungsmodell: | Nicht-Adiabates PDF-Gleichgewichtsmodell |
| Wände: | Nicht adiat |

11.3 CFD-Ergebnisse

Im Kontext einer volumetrischen Wasserstoffzumischung ergeben sich Veränderungen im Brennstoffheizwert und im Mindestoxidatorbedarf. Wie bereits in den Kapiteln 6 und 7 erläutert wurde, können verschiedene Regelungskonzepte an der Anlage installiert sein, die als Szenarien klassifiziert wurden. Die Auswirkungen einer nicht vorhandenen vollständigen Regelungsstrategie, bei der sowohl Brenngas als auch Oxidator bei sich ändernder Gaszusammensetzung geregelt werden, wurden bereits in **Kapitel 7** detailliert diskutiert. Im Folgenden liegt der Fokus ausschließlich in der Analyse einer realen Oxy-Fuel-Glasschmelzwanne, die über ein optimiertes Regelungskonzept verfügt, das die Anpassung der Medienströme bei Änderungen der Gaszusammensetzung ermöglicht. Diese Regelungsstrategie stellt den besten Fall („best case“) dar. In der Praxis erfolgt die Regelung der Leistung durch die Messung der anliegenden Gasbeschaffenheit. Dies kann beispielsweise durch die Messung des Heizwerts erfolgen, um die Leistung zu bestimmen. Alternativ kann die Gaszusammensetzung auch mithilfe eines Gaschromatographen ermittelt werden. Die Regelung der Oxidatorzahl erfolgt durch Messung des Rest-O₂-Gehalts im Abgas. Wenn die Anlage keine Leistungsregelung aufweist, resultieren daraus Leistungseinbußen, die zu Produktmängeln und Produktionsausfall führen können.

Ofentemperatur

Die nachfolgende Auswertung verdeutlicht, dass die erforderlichen Temperaturen von etwa 1.500 °C, welche gleichzeitig etwa der Glasschmelztemperatur entsprechen, bei Zugabe von Wasserstoff unter Beachtung einer angemessenen Regelung konstant bleiben. Die Erhaltung des Temperaturniveaus ist auch an der sich nicht veränderten Abgastemperatur zu erkennen. Durch den Vergleich der temperaturintensiven Strahlen (1.600 – 2.000 °C) lassen sich die langen Flammen erahnen, die in Glasschmelzwannen typischerweise eingestellt sind, damit eine gleichmäßige Wärmeübertragung durch Strahlung auf das gesamte Glasbad erreicht wird.

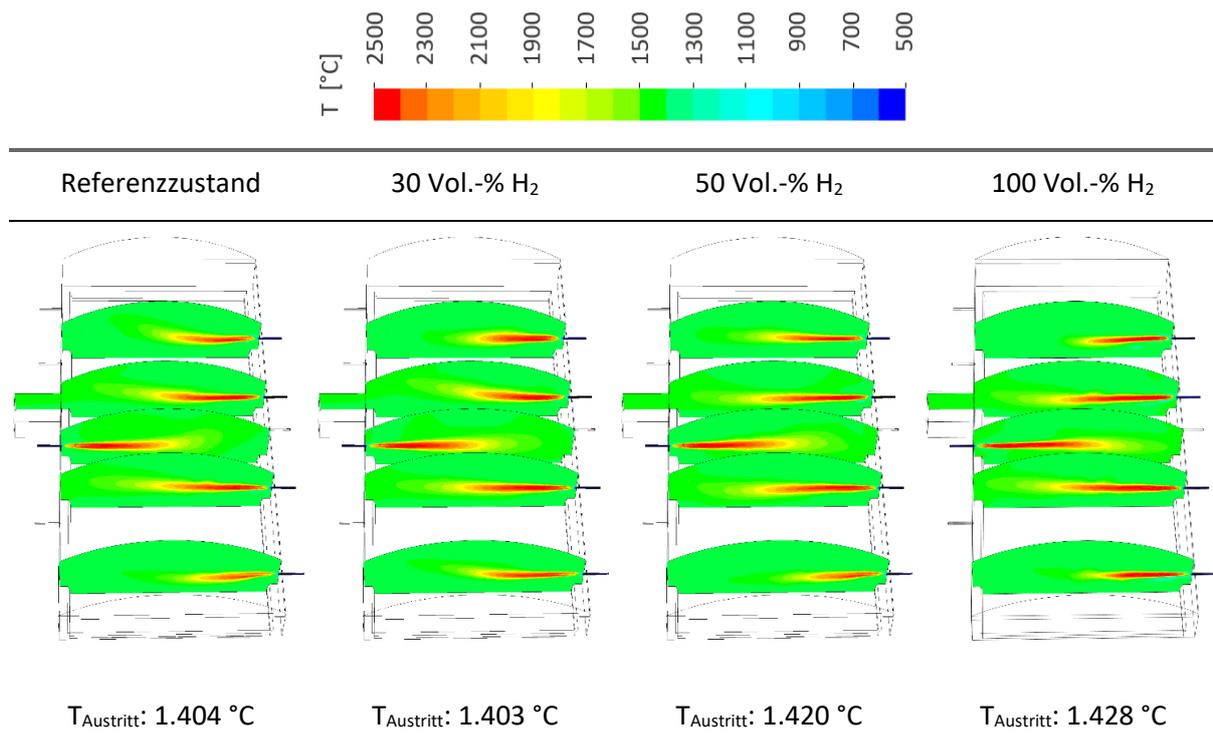


Abbildung 88: Temperaturverteilungen in einer Oxy-Fuel-Glasschmelzwanne (Quelle: GWI)

CO- Verteilungen

Die Darstellung der CO-Konzentration (**Abbildung 89**) vermittelt einen Einblick in die Eigenschaften der Flamme. Bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen wird zunächst CO in der Flamme gebildet, das anschließend, sofern ausreichend Sauerstoff in der Reaktionszone verfügbar ist, weiter zu CO₂ oxidiert. Zu sehen ist, dass je nach Brennereinstellung (Leistung und Oxidatorzahl) unterschiedliche Flammenlängen resultieren. Ein Vergleich der verschiedenen Brenngase verdeutlicht, dass die Flammen etwa die gleiche Größenordnung beibehalten. Die moderaten CO-Konzentrationen am Austritt deuten auf einen vollständigen Ausbrand hin. Es sei darauf hingewiesen, dass bei Einsatz von reinem Wasserstoff kein Kohlenstoff im Brenngas vorhanden und daher die Flamme nicht mittels CO visualisierbar ist. Am Temperaturbild (**Abbildung 90**) können aber die Flammenposition und die Flammenlänge auch bei Einsatz von Wasserstoff interpretiert werden, da im Flammenkern die Temperaturen am höchsten sind.

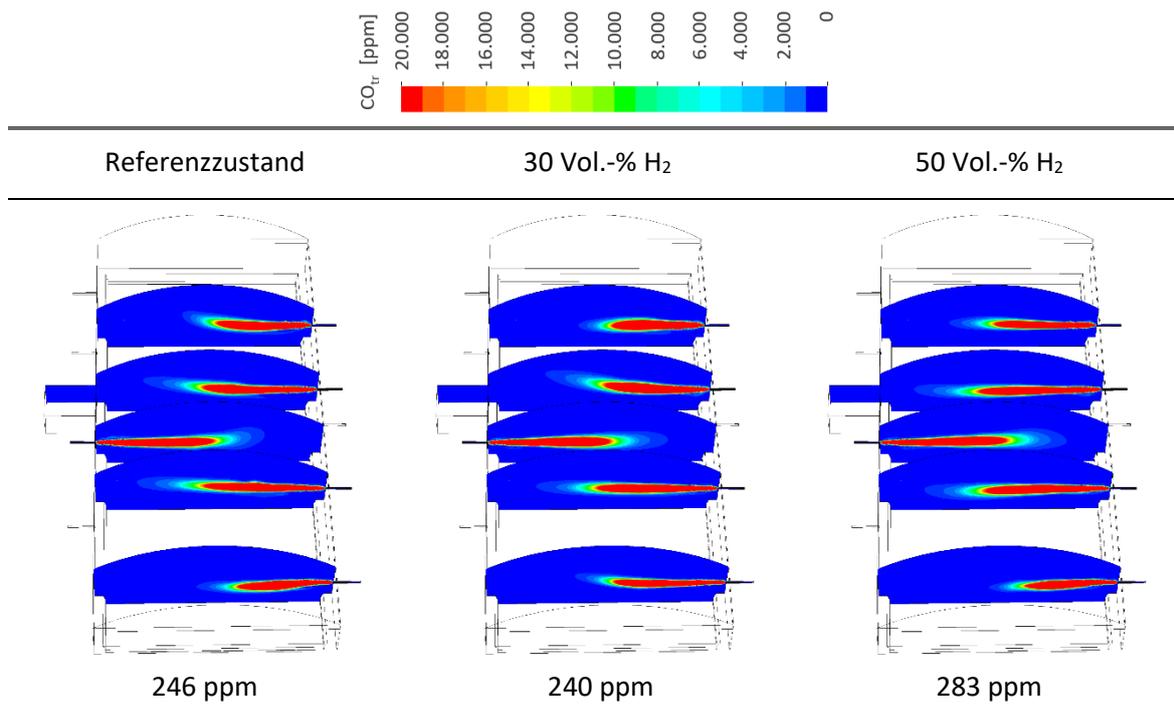


Abbildung 89: Flammvisualisierungen mittels CO (Quelle: GWI)

Strömungsgeschwindigkeiten der Medien über dem Glasbad

Hohe Geschwindigkeiten der gasförmigen Medien über dem Glasbad können zu einer Aufwirbelung von Gemenge und erhöhter Verdampfung aus der Glasschmelze führen und eine Kontamination des Abgaskanals und ggf. im Rekuperator verursachen. Wie in **Abbildung 90** ersichtlich ist, resultieren jedoch eher moderate Geschwindigkeitsänderungen über der Glasbadoberfläche. Eine Aufwirbelung von Glaskomponenten ist somit nicht zu erwarten.

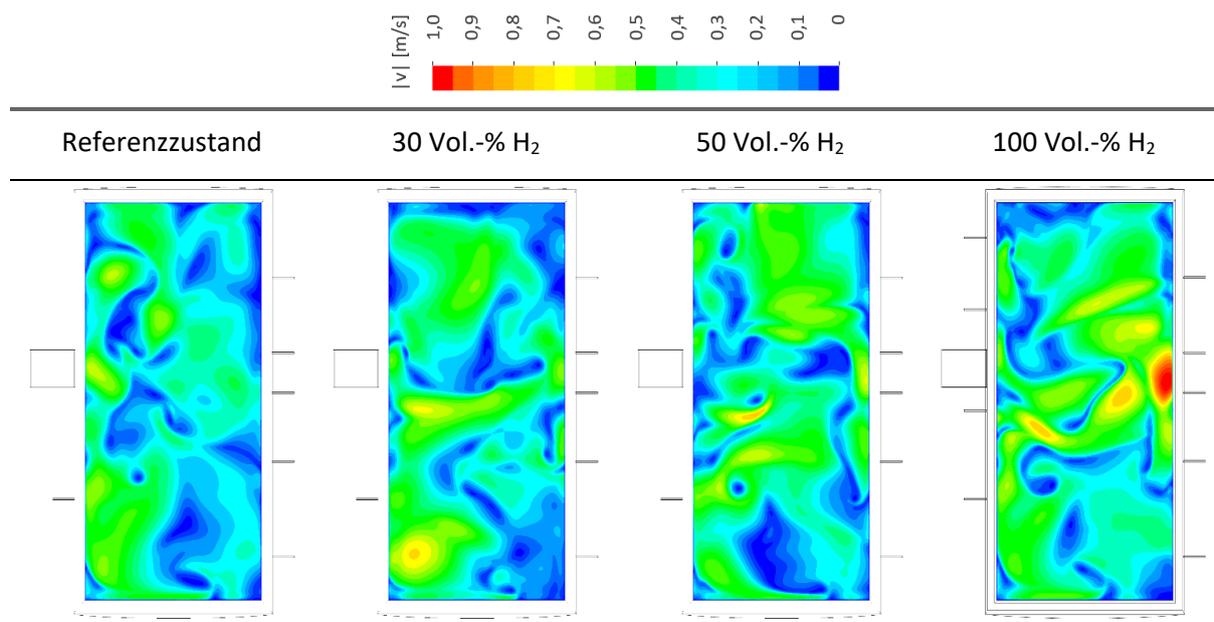


Abbildung 90: Geschwindigkeiten oberhalb der Glasschmelzwanne (Quelle: GWI)

Wärmeeintrag in das Glasbad

Der Wärmeeintrag in das Glasbad ist entscheidend für die Schmelzleistung und somit für die Qualität des hergestellten Produkts. Die Ergebnisse in **Abbildung 91** zeigen, dass bei Zumischung von Wasserstoff bis hin zum Einsatz von reinem Wasserstoff praktisch konstante Schmelzleistungen erzielt werden, sofern die Betriebsparameter durch eine angemessene Regelung auf konstantem Niveau gehalten werden.

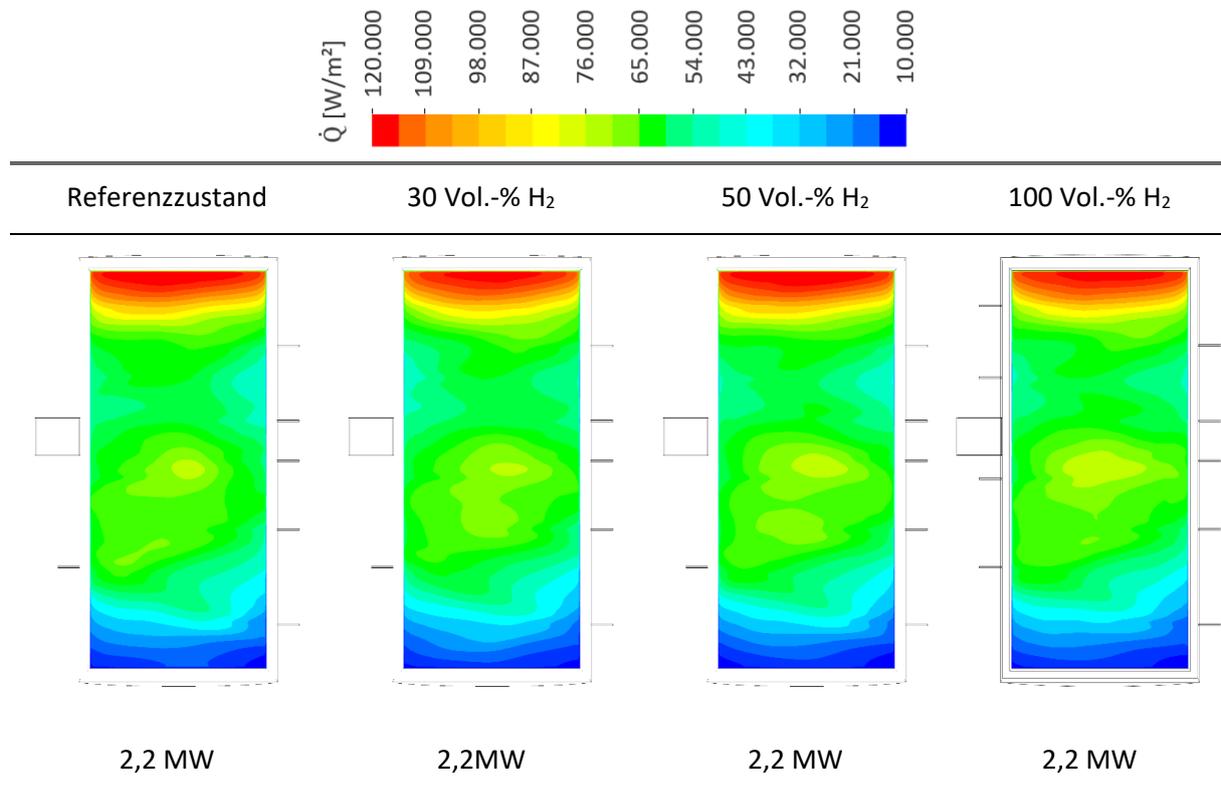


Abbildung 91: Wärmeeintrag in die Glasschmelzwanne (Quelle: GWI)

NO_x -Emissionen

Abschließend richtet sich die Aufmerksamkeit auf die Stickstoffoxide am Auslass. Die Entstehung von Stickoxiden ist ein endothermer Prozess, der bei Anwesenheit von Stickstoff in Kombination mit Sauerstoffverfügbarkeit und hohen Temperaturen erfolgt. Im Gegensatz zu realen Anlagen, in denen Luft aufgrund von Undichtigkeiten in den Brennofen gelangen kann und somit eine Stickstoffquelle darstellt, ist in CFD-Simulationen das in mediengebundenem N_2 die einzige Stickstoffquelle.

Die Auswertung verdeutlicht, dass bei Zugabe von Wasserstoff die NO_x -Konzentrationen abnehmen. Wie in **Abbildung 9** bereits aufgezeigt, liegen die adiabaten Flammentemperaturen von Wasserstoff und Methan (Erdgas) in Oxy-Fuel-Anwendungen sehr nahe beieinander, sodass, im Gegensatz zu Air-Fuel-Anwendungen, die Temperatur nicht das ausschlaggebende Kriterium ist. Ein determinierender Faktor für die NO_x -Bildung in Oxy-Fuel-Anwendungen ist die Stickstoffmenge im Brennstoff und/oder Sauerstoff.

In Erdgas-Wasserstoff-Gemischen sinkt die Stickstoffkonzentration im Brennstoff mit steigender Wasserstoffbeimischung aufgrund von Verdünnungseffekten, während gleichzeitig der Wasserdampfgehalt im Abgas ansteigt. In Anbetracht der Tatsache, dass bei der Messung von Abgaskonzentrationen zunächst die Probe getrocknet wird, bevor anschließend die Konzentrationen gemessen werden, sinkt die

Bezugsgröße erheblich [38] [39] [40]. Diese Veränderungen verleiten zu einer fehlerhaften Interpretation von Emissionen (vgl. **Abbildung 92**). Die Angaben in ppm (Teilchen pro Million) im trockenen Zustand weisen auf ähnliche NO_x-Werte bei Zugabe Wasserstoff hin. Allerdings verdeutlicht die Angabe der spezifischen NO_x-Emissionen einen Abwärtstrend mit zunehmender Wasserstoffbeimischung. Es ist zu beachten, dass die Stickstoffquelle im Brennstoff mit lediglich 0,3651 Vol.-% relativ gering ist und zudem kein weiterer Stickstoff (N₂) durch Undichtigkeiten im System eindringen kann. Die vorliegenden Ergebnisse betonen die Notwendigkeit, NO_x-Emissionen in [mg/MJ] anzugeben, anstelle der üblichen Konzentrationseinheiten, da letztere aufgrund des zunehmenden Wasserdampfgehalts in H₂-CH₄-Gemischen die Vergleichbarkeit erheblich verzerren.

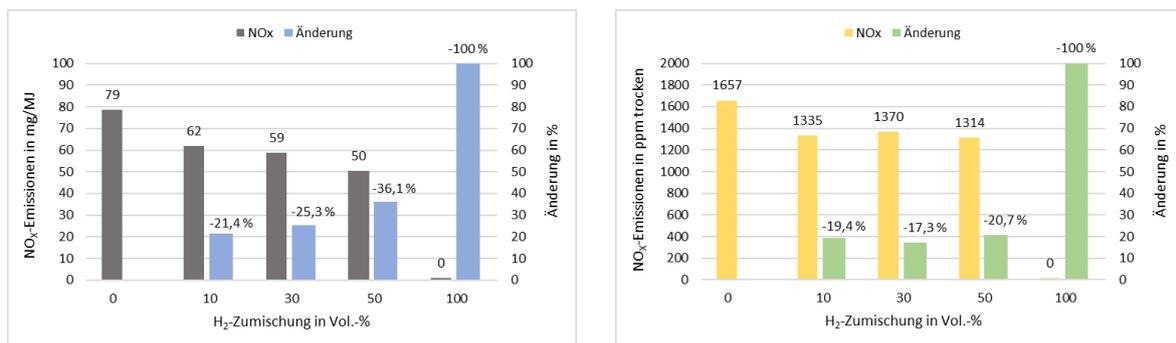


Abbildung 92: NO_x-Emissionen einer Oxy-Fuel-Glasschmelzwanne (Quelle: GWI)

12 Ausblick

Die aktuellen politischen Entwicklungen im Kontext mit der Energiewende im Zusammenhang mit der Festlegung von Schadstoffgrenzwerten und der Erreichung ambitionierter Klimaschutzziele sowie die Anforderungen der (End)Kunden zwingt die Glasindustrie, ihre CO₂-Emissionen zu verringern. Durch die Analyse der Auswirkungen der Wasserstoffzumischung zu Erdgas in Air-Fuel- und Oxy-Fuel-Glasschmelzwannen sowie im Feeder können nun Fragen für die Glasherstellungsindustrie beantwortet und Wasserstoff als mögliche Dekarbonisierungsoption bewertet werden.

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

- Die Verwendung von Erdgas-H₂-Gemischen bis hin zum Einsatz von reinem Wasserstoff in Air-Fuel- und Oxy-Fuel-Glasschmelzwannen kann ausgebaut werden. Für den flexiblen Einsatz von verschiedenen Erdgas-H₂-Gemischen wird ein geeignetes Regelungskonzept zur Regelung des Brenngases und des Oxidators hinsichtlich konstanter Betriebseinstellungen (konstante Leistung, konstante Oxidatorzahl) vorgestellt. Die möglichen Auswirkungen der H₂-Zumischungen auf die Verbrennung und Produktqualität in Oxy-Fuel-Anwendungen sind den Herstellern bekannt.
- Die Verwendung von Erdgas-H₂-Gemischen bei Einsatz von Vormischbrennern, wie sie typischerweise im Feeder der Glasindustrie eingesetzt werden, bedarf einer umfassenden Analyse hinsichtlich der Wasserstoffeignung, damit Flammenrückschlag und potentielle Folgeschäden vermieden werden.
- Brennerhersteller können die Erkenntnisse nutzen, um mehrstofftaugliche Brenner zu konstruieren. Insbesondere wurde gezeigt, dass bei Vormischbrenner hohe Fluidgeschwindigkeiten durch entsprechende Brennerkonstruktion helfen können, einen Flammenrückschlag bei H₂-Zumischung zu vermeiden.

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

13 Handlungsempfehlungen

In diesem Projekt wurden die Einsatzmöglichkeiten von Erdgas-H₂-Gemischen in der Glasindustrie untersucht. Hier wurden mehrere verschiedene Aspekte betrachtet. Zum einen wurde der Einfluss von Wasserstoff in einer Air-Fuel-Anwendung mit einer für regenerativen Glasschmelzwannen typischen Underport-Anordnung sowohl experimentell als auch mit Hilfe von numerischen CFD-Simulationen untersucht. Zum anderen lag der Fokus im Wesentlichen darin, die Auswirkungen von Wasserstoff sowohl auf die Verbrennung als auch auf die Glasqualität in Oxy-Fuel-Anwendungen zu analysieren. Des Weiteren wurde der Einfluss von Erdgas-H₂-Gemischen im Feeder, wo typischerweise Vormischbrenner zum Einsatz kommen, sowohl experimentell als auch mittels numerischer Simulation untersucht.

Underport-Feuerung

Sowohl die experimentellen als auch die mittels CFD generierten Ergebnisse zeigen, 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 der Wärmestrom in die Schmelze konstant gehalten werden (vgl. **Kapitel 6**). Insgesamt gibt aus es Sicht der Verbrennung wenig Bedenken bezüglich des Einsatzes von Wasserstoff in regenerativen Glasschmelzwannen. Einzig die NO_x-Emissionen können eine größere Herausforderung darstellen, da der Einsatz von Wasserstoff zu einer Anhebung der Flammentemperatur führt, was die Bildung von Stickstoffoxiden begünstigt. Die NO_x-Analyse hat ergeben, dass bei mit Wasserstoff angereicherten Brenngasen die NO_x-Mengen pro Energieeinheit zur Bewertung herangezogen werden sollten, anstelle der Konzentrationen. Der erhöhte Wasserdampfanteil im Abgas führt zu erheblichen Verzerrungen der konventionell trocken angegebenen NO_x-Emissionen (vgl. Abbildung 33).

Erfahrungen am GWI haben zudem gezeigt, dass der Brenneranstellwinkel die Mischungsintensität von Brennstoff und Luft beeinflussen kann, und damit lokal die Temperaturspitzen und letztendlich die NO_x-Bildung.

Oxy-Fuel-Feuerung

Die durchgeführten experimentellen und numerischen Untersuchungen haben eindeutig gezeigt, dass eine Anlage mit einem entsprechenden Regelungskonzept ausgestattet sein muss. Nur wenn die Brenngas- und Oxidatorzufuhr so geregelt werden, dass Leistung und Oxidatorzahl konstant gehalten werden, können die Ofenraumtemperatur und der Wärmestrom in die Schmelze auf einem stabilen Niveau gehalten werden. In Bezug auf die Verbrennungstechnik bestehen kaum Bedenken hinsichtlich des Einsatzes von Wasserstoff in Oxy-Fuel-Glasschmelzwannen, solange Brennerleistung und Oxidatorzahl durch ein geeignetes Regelungskonzept konstant gehalten werden. Die NO_x-Analyse hat verdeutlicht, dass bei der Verbrennung von Erdgas-H₂-Gemischen mit reinem Sauerstoff die NO_x-Emissionen tatsächlich sinken. Analog zu der Air-Fuel-Verbrennung müssen auch hier die NO_x-Mengen pro Energieeinheit als Bewertungsgrundlage herangezogen werden. Die Betrachtung der trockenen Konzentrationen könnte zu einer fehlerhaften Interpretation der Emissionen führen, da die Wasserdampfkonzentrationen im Abgas erheblich zunehmen und somit die Ergebnisse nicht ohne weiteres vergleichbar sind (vgl. Abbildung 45).

Zusätzlich zu den Auswirkungen von mit Wasserstoff angereichertem Erdgas auf die Verbrennung wurde auch der Einfluss von Wasserstoff auf die Glasqualität in Oxy-Fuel-Anwendungen eingehend untersucht.

Ein direkter Einfluss des H₂-Zusetzungsgrades auf die Glasqualität ist auch bei Oxy-Fuel-Anwendungen nicht zu beobachten. Die steigende Abgasfeuchte bei zunehmendem H₂-Gehalt im Brenngas und die damit verbundene erhöhte Schwefelverdampfung führen je nach Glasfarbe dagegen zur ungewollten Bildung des Braunchromophors bzw. verhindert seine Bildung. Bei unterstöchiometrischer Verbrennung kann die Anwesenheit von Wasserstoff und/oder CO im Abgas für reduzierende Bedingungen sorgen und so braune Schlieren in Weißglas (Float- bzw. weißes Behälterglas) verursachen. Je nach Mechanismus, Glasfarbe und H₂-Gehalt des Brenngases muss daher die Rohstoffmischung angepasst bzw. so korrigiert werden, dass das Braunchromophor stabilisiert bzw. erhalten (in Braunglas) oder die braune Verfärbung verhindert (in Weißglas) wird.

Feeder

Im Feeder kommen Vormischbrenner zum Einsatz, die im regulären Betrieb mit Erdgas betrieben werden. Die Unterschiede in der Flammgeschwindigkeit von Methan und Wasserstoff können vor allem bei Teillast zu einem Flammenrückschlag bei H₂-Zusatzung führen und somit potenziell erhebliche Schäden verursachen. Die Wahrscheinlichkeit eines Flammenrückschlags hängt vom Verhältnis der Fluidgeschwindigkeit im Brenner zur turbulenten Flammgeschwindigkeit ab. Da dieser Umstand brennerspezifisch ist, lässt sich keine allgemeingültige Aussage formulieren. Jeder Vormischbrenner muss individuell auf seine Eignung für den Einsatz von Wasserstoff hin überprüft werden. Der im Rahmen dieser Untersuchungen verwendete Vormischbrenner erwies sich aufgrund seiner Geometrie tatsächlich als geeignet für den Einsatz von reinem Wasserstoff (vgl. **Kapitel 7**).

14 Projektplan

Der Zeitplan für das Projekt „H₂-Glas“ sah eine Projektlaufzeit vom 01.04.2012 bis zum 31.06.2023 vor. Dieser Zeitplan wurde eingehalten.

| | 2021 | | | | | | | | | | | | 2022 | | | | | | | | | | | | 2023 | | | | | |
|---|------|---|---|---|---|---|----|----|----|---|---|---|------|---|---|---|---|---|----|----|----|---|---|---|------|---|---|--|--|--|
| | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| AP 1 Grundlagenuntersuchungen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 1.1 Reaktionskinetische Untersuchungen zur Auswirkung auf Reaktionspfade, Flammen- und Zündgeschwindigkeit, usw. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 1.2 Erste Analyse der geänderten Verbrennungseigenschaften auf den Glasherstellungsprozess | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2 Analyse der Wärmerückgewinnungsoptionen für die verschiedenen Glasherstellungstechnologien | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2.1 Berechnung der Wärmeübertragung im Regenerator durch die geänderten Abgaseigenschaften | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2.2 Ermittlung (alternativer) Wärmerückgewinnungsmöglichkeiten entlang des Glasherstellungsprozesses | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3 Untersuchung der Wasserstoffzumischung auf die Air-Fuel-Befuerung am Beispiel U-Flammenwanne mit Underportanordnung | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3.1 Vorbereitung des Versuchsstandes | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3.2 Durchführung und Auswertung der Versuche | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3.3 Durchführung von Simulationen, Vergleich mit Messdaten, Aufstellen der CO ₂ - und Energiebilanzen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 4 Untersuchung der Wasserstoffzumischung auf Oxy-Fuel-Glasmelzwannen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 4.1 Vorbereitung der Versuchsstände für die Verbrennungs- und Schmelzuntersuchungen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 4.2 Durchführung und Auswertung der Verbrennungsuntersuchungen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 4.3 Durchführung von Simulationen, Vergleich mit Messdaten, Aufstellen der CO ₂ - und Energiebilanzen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 4.4 Durchführung und Auswertung der Schmelzversuche | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 4.5 Analyse der Glasproben | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 5 Untersuchung der Wasserstoffzumischung auf die Feederbeheizung (Vormischbrenner) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 5.1 Vorbereitung des Versuchsstandes | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 5.2 Durchführung und Auswertung der Versuche | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 5.3 Durchführung von Simulationen, Vergleich mit Messdaten, Aufstellen der CO ₂ - und Energiebilanzen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 6 Übertragung der Ergebnisse auf reale Anlagen mit Hilfe von CFD-Simulationen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 6.1 Aufbereitung der Geometriedaten und Festlegung der Randbedingungen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 6.2 Durchführung und Auswertung der CFD-Simulationen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 7 Analyse der Ergebnisse, Aufzeigen von Lösungsmöglichkeiten, Handlungsempfehlungen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 7.1 Auswertung und Analyse der Ergebnisse (GWI/HVG) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 7.2 Lösungsmöglichkeiten (GWI/HVG) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 7.3 Handlungsempfehlungen (GWI/HVG) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Abbildung 93: Projektzeitplan

14.1 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Für die durchgeführten Arbeiten waren die geplanten Mitarbeiter (studentische Hilfskräfte, Techniker und Ingenieure) im beantragten Umfang tätig. Die geplanten und bisher geleisteten Arbeiten entsprechen dem begutachteten und bewilligten Antrag und sind daher für die erfolgreiche Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

15 Gegenüberstellung von Forschungszielen und Forschungsergebnissen

| Forschungsziel | Erzieltes Ergebnis |
|---|---|
| Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens unterschiedlich zusammengesetzter Abgase in Regeneratoren | Berechnung der Luftvorwärmtemperaturen von einem Regenerator bei unterschiedlichen H ₂ -Zusmischungen ins Brenngas. Kommentar zur Nutzung von Wärmeübertragern in zukünftigen Wannenkonzepthen. |
| Untersuchung der Auswirkung von Erdgas-H ₂ -Gemischen auf die Verbrennung in Air-Fuel-Anwendungen. | Experimentelle Untersuchungen bezüglich der Verbrennung von Erdgas-H ₂ -Gemischen wurden am GWI durchgeführt, analysiert und ausgewertet. Neben den experimentellen Untersuchungen wurden analog numerische Simulationen durchgeführt und ausgewertet. |
| Untersuchungen der Auswirkung von Erdgas-H ₂ -Gemischen auf die Verbrennung in Oxy-Fuel-Anwendungen. | Experimentelle Untersuchungen bezüglich der Verbrennung von Erdgas-H ₂ -Gemischen wurden am GWI durchgeführt, analysiert und ausgewertet. Neben den experimentellen Untersuchungen wurden analog numerische Simulationen durchgeführt und ausgewertet. |
| Messung und Berechnung des Strahlungsverhaltens von H ₂ -haltigen Brenngasen | Messung und Modellierung von Flammenemissionsspektren, der Wärmestrahlung im Versuchsofen und in Glasschmelzwannen (HVG) |
| Untersuchung der Auswirkungen von Erdgas-H ₂ -Gemischen in Oxy-Fuel-Anlagen auf die Glasqualität | Experimentelle Untersuchungen von Erdgas/H ₂ -Gemischen wurden an der GWI-Versuchsanlage gemeinsam mit der HVG durchgeführt. Die Proben wurden von der HVG analysiert, vermessen und die Ergebnisse ausgewertet. |
| Untersuchung der Auswirkung von Erdgas-H ₂ -Gemischen auf die Verbrennung in einer realen Oxy-Fuel-Anlage der Glasindustrie mit Hilfe von CFD-Simulationen | Numerische CFD-Simulationen zur Untersuchung des Verbrennungsverhaltens von verschiedenen Erdgas-H ₂ -Gemischen in realen Anlagen wurden durch das GWI durchgeführt und analysiert. |
| Erstellung eines Maßnahmenkataloges und von Handlungsempfehlungen bei der Verwendung von Wasserstoff angereichertem Erdgas | Mögliche Maßnahmen und Handlungsempfehlungen wurden aufgezeigt. |

16 Nutzen der Forschungsergebnisse

Die Zusammenarbeit des Gas- und Wärme-Institut Essen e. V., der Hüttentechnischen Vereinigung der deutschen Glasindustrie und der Industriepartner gewährleistete eine fach- und branchenübergreifende sowie umfassende Aufarbeitung der Fragestellung bzw. der Zielstellung des Projektes. Über die Beteiligten ist auch ein schneller Transfer der Ergebnisse zu den Betreibern gegeben. Aufgrund der unterschiedlichen und branchenübergreifenden Herangehensweise sind eine maximale Erfolgsquote und ein Transfer der Ergebnisse in diverse Sparten und Industriezweige sichergestellt. Die Forschungspartner haben dabei die theoretischen, labor- und messtechnischen Untersuchungen in enger Abstimmung mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt. Die Diskussionen sorgten auch dafür, dass erste Ergebnisse den beteiligten Firmen sehr schnell zur Verfügung stehen. Die Gewährleistung der praktischen Umsetzbarkeit wird durch die beteiligten Firmen aus den unterschiedlichsten Bereichen (Anlagenbetreiber, Brennerhersteller, Anlagenbauer, Gaslieferanten, etc.) und ihre Teilnahme an den Sitzungen der projektbegleitenden Arbeitsgruppe garantiert.

Bisherige und zukünftig geplante Tätigkeiten zum Ergebnistransfer:

Bisher wurden zu Beginn des Projektes (April 2021) ein Kick-Off-Meeting und eine weitere Sitzung (Dezember 2022) mit dem projektbegleitenden Ausschuss zur Absprache der geplanten Arbeiten und zu Diskussionen der Ergebnisse durchgeführt. Eine abschließende Sitzung im Juni 2023 führte die Teilnehmer der Projektgruppe noch einmal zusammen, so dass die positiven Forschungsergebnisse des Projektes den unterschiedlichen Unternehmen dargestellt werden konnten. Weiterhin fanden zahlreiche Gespräche mit den beteiligten Industrieunternehmen statt. In den Tätigkeitsberichten der Jahre 2021 und 2022 des GWI wurde ebenfalls über den Stand der Arbeiten berichtet. Die Aufsichtsgremien des GWI und der HVG wurden regelmäßig über die Arbeiten informiert. Auf der Website des GWI ist ein Steckbrief zum Projekt hinterlegt.

Der Abschlussbericht wird ebenfalls auf der Homepage des GWI und der HVG veröffentlicht. Ein Hinweis dazu wird über die GWI social Media Kanäle erfolgen. Weiterhin ist eine Veröffentlichung in der „Prozesswärme“ und in der „Heat Processing“ in 2024 geplant. Über laufende Ergebnisse wurde auf der jährlich stattfindenden glastechnischen Tagung und der alle 2 Jahre stattfindenden glasstec-Messe berichtet. Weiterhin flossen und fließen die Ergebnisse in das Weiterbildungsprogramm der HVG mit ein.

16.1 Wissenschaftlich-technischer Nutzen

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführten Untersuchungen zeigen den Einfluss der Wasserstoffzumischung auf die Verbrennung in Oxy-Fuel und Air-Fuel-Anwendungen mit Underport-Anordnung sowie im Feeder. Ferner wurde gezeigt, wie sich eine Wasserstoffatmosphäre in Oxy-Fuel-Anwendungen auf die Produktqualität auswirkt.

Bezüglich der Verbrennung wurde gezeigt, dass die eingesetzte Regelungsstrategie besonders relevant ist. Es wurde dargestellt, dass die Temperatur im Ofen und die übertragene Wärmemenge nur dann konstant bleiben, wenn bei H₂-Zumischung Leistung und Luftzahl/Oxidatorzahl durch Regelung von Gas- und Oxidatorvolumenstrom mit Hilfe eines Regelungskonzeptes konstant gehalten werden.

Ferner wurde dargestellt, dass bei Einsatz von Vormischbrenner die Beimischung von Wasserstoff zu einem Flammenrückschlag führen kann. Insbesondere gilt dies, wenn die Brenner in Teillast betrieben werden, da dann die Fluidgeschwindigkeiten im Brenner unterhalb der Flammgeschwindigkeiten

fallen können und somit die Flamme sich stromaufwärts bewegt. Dies kann durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeiten durch konstruktive Maßnahmen am Brenner verhindert werden.

Auch die Auswirkungen der H₂-Zumischung im Brenngas auf die Glasqualität wurden untersucht, Einflussgrößen erkannt, Mechanismen geklärt und Korrekturmaßnahmen beschrieben. Dabei muss abhängig von der Glasfarbe unterschiedlich auf die Wasserstoffzumischung reagiert werden, um die Bildung des Braunchromophores zu verhindern bzw. zu unterstützen.

16.2 Wirtschaftlicher Nutzen für KMU

Das Schmelzen des Glasgemenges ist einer der wichtigsten und energieintensivsten Prozesse bei der Glasproduktion. Die Qualität des Rohglases ist von entscheidender Bedeutung für die weitere Verarbeitung. Gleichzeitig tragen Glasschmelzwannen prozessbedingt auch in erheblichem Maße zu CO₂-Emissionen oder Schadstoffemissionen wie Stickoxiden, in der Glasindustrie bei. Eine Option die CO₂-Emissionen zu senken, ist die Beimischung von Wasserstoff in Erdgas bis hin zum Einsatz von reinem Wasserstoff.

Der wirtschaftliche Nutzen dieses Forschungsvorhabens für Anlagenbetreiber, für Hersteller von Anlagen und Komponenten ist direkt mit dem oben genannten technischen Nutzen in Zusammenhang zu bringen.

Der wirtschaftliche Hauptnutzen der Ergebnisse betrifft die Betreiber und Anlagenbauer von Glasschmelzwannen sowie die Brennerhersteller. Zum einen in dem eine sichere, zuverlässige und schadstoffarme Verbrennung gewährleistet und zum anderem die Glasqualität garantiert werden. Hierdurch werden Risiken bezüglich der Verbrennung sowie Warenausschuss infolge von Produktmängeln vermieden, die einen wirtschaftlichen Verlust für die jeweiligen Unternehmen verursachen würden.

Durch das Aufzeigen der Auswirkungen der H₂-Zumischung zum Erdgas für verschiedene Komponenten entlang der Glasherstellungskette werden Möglichkeiten zur Nutzung von Erdgas-H₂-Gemischen in Glasschmelzwannen sowie im Feeder vermittelt. Dies verschafft den Unternehmen Wettbewerbsvorteile durch reduzierte CO₂-Emissionen. Für Anlagenbauer, Anlagenbetreiber und Brennerhersteller bieten sich bei Akzeptanz von Wasserstoff neue Absatzmöglichkeiten für H₂-optimierte Produkte bzw. für eine Umstellung von Bestandsanlagen.

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens erzielten Ergebnisse verschaffen dem Standort Deutschland, insbesondere den klein- und mittelständischen Unternehmen, welche meist nicht über eine eigene Forschungs- und Entwicklungsabteilung verfügen, einen deutlichen Vorsprung bezüglich der Sensibilisierung für die Besonderheiten einer H₂-Zumischung auf Verbrennungsprozesse entlang der Glasproduktionskette und auf die Produktqualität.

Die Anlagenbetreiber sind durch den Knowhow-Gewinn sicher zukünftig bereit, Maßnahmen zur Nutzung von H₂-reichen Brenngasen oder reinem Wasserstoff zu treffen, um auf die durch die Energiewende gegebenen Herausforderungen reagieren zu können somit auch zukünftig ihre Wettbewerbsfähigkeit durch fundiertes Wissen zu sichern.

Anlagenbauer, Anlagenbetreiber und Brennerhersteller erhalten wichtige Informationen darüber, ob und ggf. in welchem Umfang Änderungen an bestehenden Anlagen notwendig sind und welche Aspekte bei der Anlagenneuplanung zu berücksichtigen sind. Dies sichert den wirtschaftlichen Betrieb.

17 Transfermaßnahmen in die Wirtschaft

Tabelle 11: Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit (Blau: realisierte Maßnahmen)

| Maßnahme | Ziel | Ort / Rahmen | Datum / Zeitraum |
|---|---|--|--|
| Projekt begl. Ausschuss | Vorstellung der Ergebnisse | Innerhalb der FSt. | halbjährlich |
| Fachmessen | Wissenstransfer an Fachpublikum | z. B. GAT, E-world, Thermprocess, glasstec | Alle 1 – 2 Jahre |
| Veröffentlichung in Fachzeitschriften | Wissenstransfer an Fachunternehmen verschiedener Wirtschaftszweige | u. a. ewp, Prozesswärme, gwf, CIT, heat processing, dgg journal | Nach Vorliegen erster Ergebnisse |
| Fachbeirat | Wissenstransfer an Fachpublikum | HVG, GWI, VDEh, DVGW, FOGI, VDMA | Jährlich |
| Arbeitskreise und Fachausschüsse | Wissenstransfer und Diskussion der Ergebnisse in der Glasindustrie | AK Energie des BV Glas, Fachausschuss 2+6 der DGG | Halbjährliche Veranstaltungen: Bericht einmal jährlich |
| Pressemitteilungen | Bekanntmachung des Forschungsprojekts | Online, Zeitschriften | Nach Vorliegen erster Ergebnisse |
| Website | Information einer breiten Öffentlichkeit | Online | Nach Vorliegen erster Ergebnisse |
| Tätigkeitsbericht | Berichte über öffentlich geförderte Projekte | eigene Publikation, Website | Jährlich |
| Veröffentlichung auf Konferenzen und Tagungen | Vorstellung der jeweils bis dahin erzielten Ergebnisse | z. B. Infub, Flammentag, 26th international congress on glass 2022, DGG Jahrestagungen | Alle 1 – 2 Jahre |
| Newsletter der HVG | Regelmäßiges Update der Ergebnisse | Email | Alle 2 Monate |
| Newsletter des GWI | Regelmäßiges Update der Ergebnisse | Email | Vierteljährlich |
| Abschlussbericht | Zusammenfassung der Ergebnisse Veröffentlichung auf der GWI- und HVG-Homepage | PbA-Sitzung, Homepage Internet | Ende des Projektes |

Tabelle 12: Geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens (Blau: realisierte Maßnahmen)

| Maßnahme | Ziel | Ort / Rahmen | Datum / Zeitraum |
|---|--|---|------------------------------------|
| Newsletter-Beitrag | Information v. Fachfirmen | Online / E-Mail | Bei Vorlage des Abschlussberichtes |
| Abschlussbericht auf der Website | Information einer breiten Öffentlichkeit | Online | Nach Abschluss des Projektes |
| Beteiligung an Fachmessen/ Kongress | Wissenstransfer an Fachpublikum | z. B. GAT, E-world, Thermprocess, glasstec | Alle 1 – 2 Jahre |
| Tagungen | Etablierung des Know-hows in Industrieunternehmen | Flammentag, Praxistagung Effiziente Brennertechnik für Industrieöfen, Jahrestagung der DGG, | alle 1 – 2 Jahre |
| Veröffentlichung in Fachzeitschriften | Wissenstransfer an Fachunternehmen verschiedener Wirtschaftszweige | u. a. heat processing, Aluminium, stahl und eisen, gwf, ewp, dgg Journal | Nach Abschluss des Projektes |
| Fachbeirat | Ergebnis-Präsentation, Wissenstransfer an Fachpublikum | HVG, VDEh, AWT, VDMA, FOGI | Nach Abschluss des Projektes |
| Weitergabe von ausführlichen Forschungsberichten an alle Interessierten | Verbreitung der Forschungsergebnisse | Online, persönliche Weitergabe | |
| Weitergabe der Ergebnisse in Fortbildungsveranstaltungen der beiden Forschungsstellen | Verbreitung der Forschungsergebnisse | Grundlagenseminar der HVG; Vertiefungsseminare der HVG; HVG-Fortbildungskurs; | Jährliche Veranstaltungen |

18 Einschätzung zur Realisierbarkeit

Die Einbindung von Brennerherstellern, Anlagenbauern und Anlagebetreibern in den projektbegleitenden Ausschuss garantiert einen direkten Kenntnistransfer der Forschungsergebnisse in die relevanten Industriezweige. Um die praktische Umsetzung der Ergebnisse branchenweit, unternehmensübergreifend und diskriminierungsfrei allen Beteiligten zur Verfügung zu stellen, ist eine exklusive Nutzung der Ergebnisse durch eine oder mehrere Unternehmen ausgeschlossen. Das GWI und die HVG sind seit Jahren etablierte Mitglieder der Gaswirtschaft und anderer Branchenverbände sowie Veranstalter von Kursen, Seminaren und Kolloquien zu aktuellen Problemstellungen. Die erzielten Forschungserkenntnisse werden durch die Durchführung dieser Veranstaltungen direkt an interessierte Kunden weitergegeben. Den Firmen wird dadurch die Möglichkeit gegeben, sich über die Ergebnisse öffentlicher Forschungsvorhaben detailliert zu informieren.

Des Weiteren werden die erreichten Forschungsergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen, in Fachzeitschriften sowie im Internet (www.gwi-essen.de und www.hvg-dgg.de) veröffentlicht. Zusätzlich sitzen Mitarbeiter des GWI und der HVG in den Ausschüssen des DVGW, der DVV, des VDEh, und des VDMA, in denen die Ergebnisse der Projekte regelmäßig vorgestellt werden. Somit erscheint ein schneller und direkter Transfer der Ergebnisse in die Industrie gewährleistet.

19 Danksagung

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

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

Das GWI und HVG bedankt sich auch bei der Firma Messer GmbH, Gumpoldskirchen in Österreich, für die Bereitstellung eines Oxy-Fuel-Brenners für die experimentellen Untersuchungen sowie numerischen Simulationen.

Außerdem bedanken wir uns herzlich bei der Firma Nikolaus Sorg GmbH & Co. KG für die Bereitstellung einer Gasregellanze sowie eines Vormischbrenners. Beide Brennertypen wurden sowohl für experimentellen als auch numerischen Untersuchungen eingesetzt.

20 Verwendung der Zuwendung

Tabelle 13: Personenmonate wissenschaftlich-technisches Personal

| GWI | | | HVG | | | |
|-------|---|-------|-------|---|---|---|
| A | B | C | A | B | C | F |
| 21,73 | | 12,09 | 25,79 | 0 | - | - |

Es waren keine Geräte und Leistungen Dritter beantragt.

21 Literaturverzeichnis

- [1] VET-Bericht 2018, „Treibhausgasemissionen 2018 - Emissionshandlungspflichtige stationäre Anlagen und Luftverkehr in Deutschland“, ISSN: 2570-0618.
- [2] Statistisches Bundesamt, <https://www.destatis.de/DE/Themen/Branchen-Unternehmen/Energie/Erzeugung/Tabellen/bruttostromerzeugung.html>. [Zugriff am 05 Dezember 2023].
- [3] Weltenergieerat - Deutschland e.V., „Energie für Deutschland 2011 Fakten, Perspektiven und Positionen im globalen Kontext. Schwerpunktthema: Integration erneuerbarer Energien in das Stromversorgungssystem“, Berlin, 2011.
- [4] K. Görner, „Options for flexible residual load generation - Could power-to-gas be a solution?“, VGB PowerTech, no. 5, pp. 31-38, 2015.
- [5] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), „Die Energiewende in Deutschland. Mit sicherer, bezahlbarer und umweltschonender Energie ins Jahre 2050“, Berlin, 2012.
- [6] T. Van Melle, D. Peters, J. Cherkasky, R. Wessels, G. Rehman und G. Hofsteenge, „Gas for Climate“, Utrecht (Netherlands): Ecofys Netherlands B.V., 2018.
- [7] L. Jarry, „Combustion Technologies and models helping carbon neutrality“, Marktheidenfeld, Glasstrend Seminar, 2018.
- [8] The Liverpool-Manchester Hydrogen Cluster, „A Low Cost, Deliverable Project, Cadent Gas Ltd.“, Progressive Energy Ltd, 2017.
- [9] T. Trost, M. Jentsch, U. Holzhammer und S. Horn, „Die Biogasanlagen als zukünftige CO₂-Produzenten für die Herstellung von erneuerbarem Methan“, gwf-Gas|Erdgas, Ausgabe 03, S. 172 - 179, 2012.
- [10] A. Giese und J. Benthin, „Development of a concept for efficiency improvement and decreased NO_x production for natural gas-fired glass melting furnaces by switching to a propane exhaust gas fired process“, in 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Perugia, Italien, 2020.
- [11] J. Leicher, A. Giese, M. Tali, S. Wersch, H. Franke, D. Krause und M. Kunert, „Gasbeschaffungsänderungen: Auswirkungen auf industrielle Feuerungsprozesse und erste Lösungsansätze“, Gaswärme International Ausgabe 6, pp. 43-57, 2013.
- [12] „EU Gas Quality Harmonization Pilot Project Progress Meeting- Danish case example“, Bonn, 2012.
- [13] Bundesverband Glasindustrie e.V., „Produktion von Glas und Glaswaren nach Branchensektoren“, file:///C:/Users/isl/Downloads/Produktion_von_Glas%20(4).pdf.
- [14] Deutsche Energie-Agentur, „Systematisch Energieeffizienz steigern und CO₂ senken in der Glasindustrie“, 05/2023.

- [15] S. Spielmann, „Schwankungen im Erdgasnetz und die Auswirkungen auf die industrielle Feuerungsanlage“, VIK-Mitteilungen, pp. 17 - 19, 2012.
- [16] B. Slim, H. Darneveil, G. van Dijk, D. Last, G. Pieters, M. Rotink, J. Overdiep und H. Levinsky, „Should we add hydrogen to the natural gas grid to reduce CO₂ emissions (Consequences for gas utilization equipment)“, 23rd World Gas Conference, Amsterdam, 2006.
- [17] J. S. Friedmann, Z. F und A. K. Tang, „Low-carbon heat solutions for heavy industry: Sorces, options, and costs today“, 2019.
- [18] ASUE - Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e. V., „Energieträger Wasserstoff“, https://www.asue.de/sites/default/files/asue/themen/bio-erdgas/2020/broschueren/ASUE_Energietraeger-Wasserstoff_2020-02_Online.pdf. [Zugriff am 21 11 2023].
- [19] Deutsche Umwelthilfe e.V., http://www.duh.de/uploads/tx_duhdownloads/DUH_Hintergrundpapier_Methan.pdf. [Zugriff am 15 09 2021].
- [20] Deutscher Verein des Gas und Wasserfaches e.V. (DVGW), „Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW G260 (A), Gasbeschaffenheit“, Bonn, 2021.
- [21] M. Zapf, „Stromspeicher und Power-to-Gas im deutschen Energiesystem - Power-to-Gas - Stand der Technik und Einsatzmöglichkeiten“, Wiesbaden, Springer-Vieweg, 2017.
- [22] „Waterstof in aardgas op Ameland“, KIWA, pp. GT-12009, 2012.
- [23] „Hydrogen and natural gas: a new energy field: The French goverment supports the GRHYD demonstration project“, GdF-Suez, p. Pressemitteilung, 2012.
- [24] Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., „gwi-Arbeitsblätter: Verbrennungskennwerte | Gaseigenschaften | Berechnungen“, Essen, Vulkan-Verlag GmbH, 2012.
- [25] V. Schröder, E. Askar, T. Tashqin und A. Habib, „Sicherheitstechnische Eigenschaften von Erdgas-Wasserstoff-Gemischen“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, 2016.
- [26] R. Kellermann, „Untersuchung der Reaktion bei der Verbrennung von Lithium in Kohlenstoffdioxid und kohlenstoffdioxidhaltigen Atmosphären“, Cuvillier Verlag, Göttingen, 2018.
- [27] F. Erler, P. Röthig und M. Wersch, „Verhalten bei volatilen Wasserstoffanteilen“, Gastecnologisches Institut gGmbH Freiberg, Freiberg.
- [28] G. P. Smith, D. M. Golden, F. M. N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner Jr, V. Lissianski und Z. Quin, www.me.berkeley.edu/gri_mech. [Zugriff am 2023 November 21].
- [29] T. Poinso, „Turbulent combustion (Vorlesung)“, Princeton (USA), 2015.
- [30] M. Flayyih, J. Schaffert, F. Burmeister, R. Albus, K. Görner, P. Milin, S. Carpentier, K. Krishnaramanujam, J. Endisch, K. de Wit, G. E. und J. Schweitzer, „Market segmentation of

domestic and commercial natural gas appliances“, GWI, ENGIE, EBI, gas.be, DGC, Essen, Deutschland, 2020.

- [31] J. Leicher, A. Giese und K. Görner, „Wasserstoff als Brennstoff: Stickoxidemissionen in technischen Verbrennungsprozessen, 55. Kraftwerkstechnisches Kolloquium“, Dresden, 2023.
- [32] B. Islami, J. F. B. Overath, A. Giese, C. Nelles und M. Biebl, „Wasserstoffnutzung in der Glasindustrie als Möglichkeit zur Reduzierung von CO₂-Emissionen und des Einsatzes erneuerbarer Gase – Untersuchung der Auswirkungen auf den Glasherstellungsprozess“, 2022.
- [33] M. Fiehl, J. Leicher, A. Giese, K. Görner, B. Fleischmann und H. Wuthnow, „Einsatz von Roh-Biogas in Feuerungsprozessen in der Glasindustrie“, 27. Deutscher Flammentag, Clausthal, 2015.
- [34] R. Giese, „Weiterentwicklung und scale-up eines luftgestuften Gasbrenners“, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, 2003.
- [35] J. Warnatz, U. Maas und R. W. Dibble, „Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung“, 3. Aufl. Springer-Verlag, 2001.
- [36] J. G. Wüning, „Handbuch der Brennertechnik für Industrieöfen“, Vulkan Verlag, ISBN-13: 978-3-8027-3102-0, 2019.
- [37] J. Leicher, N. Nowakowski, A. Giese und K. Görner, „Hydrogen in natural gas: how does it impact industrial end users?“, Washington D.C. (USA), 2018.
- [38] J. Leicher und A. Giese, „Comparability of Nitrogen Oxides Emissions from Hydrogen and Natural Gas Combustion, heat processing“, No. 4, pp. 35-40, 2023.
- [39] C. Baukel und P. Eleazer, „Quantifying NO_x for Industrial Combustion Processes, Journal of the Air & Waste Management Association“, Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 1, Issue 48, pp. 52-58, 1998.
- [40] N. Schmitz, L. Sankowski, E. Busson, T. Echterhof und H. Pfeifer, „NO_x Emission Limits in a Fuel-Flexible and Defossilized Industry - Quo Vadis?“, Energies, Vol. 16, Issue 15, 2023.
- [41] C. J. Baukal, „Oxygen-Enhanced Combustion“, CRC Press, 1998.
- [42] L. S. Rothman, I. E. Gordon und Y. e. a. Babikov, „The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database“, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 130, Bd. 130, pp. 4-50, 2013.
- [43] R. Kochanov, I. Gordon, L. Rothman, P. Wcislo, C. Hill und J. Wilzewski, „HITRAN Application Programming Interface (HAPI): A comprehensive approach to working with spectroscopic data“, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 177(2016), 15-30.
- [44] Universität Magdeburg, „Vorlesungsmanuskript Verbrennungstechnik“, 17.01.2012.
- [45] R. Beerkens, „Sulphur chemistry and sulphate fining and foaming of glass melts“, 2007, pp. Bd. 1, Nr. 41-52.

- [46] R. Beerkens, „Sulphate decomposition and sulfur chemistry in glass melting processes“, Glass Technol., Bd. 2, Nr. 39-46, 2005.
- [47] J. A. Duffy, Bonding, „Energy Levels and Bands in Inorganic Solids“, New York, Longman Scientific & Technical, 1990.
- [48] C. R. Bamford, „Colour Generation and Control in Glass“, Amsterdam, Elsevier, 1977.
- [49] H. Müller-Simon, „Entfärbung weißer Gläser mit Selen“, Offenbach, Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e.V, 2013.
- [50] J. Lind, Diplomarbeit, angefertigt bei der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt/M., 1996.
- [51] J. Leicher, J. Schaffert, H. Cigarida, E. Tali, F. Burmeister, A. Giese, R. Albus, K. Görner, S. Carpentier, P. Milin und J. Schweitzer, „The Impact of Hydrogen Admixture into Natural Gas on Residential and Commercial Gas Appliances“, 2022.
- [52] Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. und Institut für Werkstoffanwendung an der Technischen Hochschule Köln, „Untersuchung der Auswirkung von Wasserstoff-Zumischung ins Erdgasnetz auf industrielle Feuerungsprozesse in thermoprozesstechnischen Anlagen - Auswirkungen auf die Produktqualität von metallischen Werkstoffen und die gasführende Installation“ Abschlussbericht, 2021.