

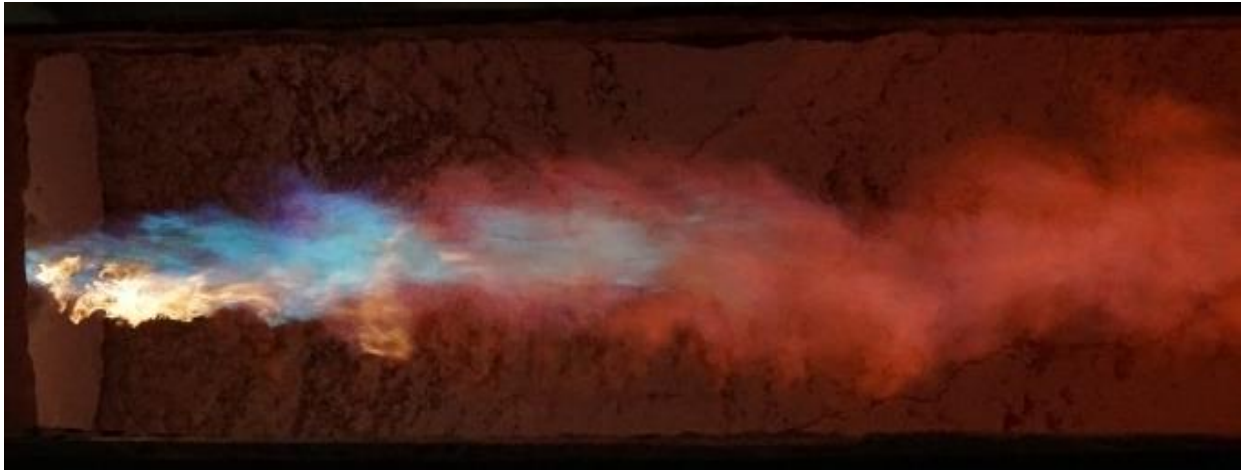


Bild einer Wasserstoffflamme in der Brennkammer (Quelle: GWI)

Projekt	CO ₂ -Einsparung bei der Glasherstellung durch neuartige und klimaschonende Beheizung - MiGwa
Projektlaufzeit	01.01.2021 – 30.06.2025
Förderkennzeichen	01IJ2001 A-C
Zuwendungsempfänger	SCHOTT AG Technische Universität Bergakademie Freiberg Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.
Autoren	GWl: I. Bledar, A. Giese, T. Nowakowski TUBAF: R. Behrend, S. Eckart, V. Grimm, A. Hasche, H. Krause SCHOTT: T. Golubeva, S. Knoche, St. Knoche, D. Köpsel, B. Löffelbein, D. Moseler
Datum	26.09.2025

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Forschung für Nachhaltigkeit

Finanziert von der
Europäischen Union
NextGenerationEU

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	3
1 Kurze Darstellung.....	4
2 Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Projektbeginn	6
3 Aufgabenstellung und Forschungsziele	9
4 Dekarbonisierung des Glasschmelzprozesses	10
4.1 Untersuchungen zu Feuerfestmaterialien (TUBAF)	10
4.2 Untersuchungen zu H ₂ -Oxy-Brennern in der Leistungsklasse 50 kW (TUBAF).....	18
4.2.1 Voruntersuchungen	18
4.2.2 Versuchsaufbau für Untersuchung der Glasschmelzbrenner.....	20
4.2.3 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse.....	21
4.2.4 Ergebnisse Wasserstoffbeimischung für Glasschmelzbrenner	22
4.2.5 Zusammenfassung	31
4.3 Untersuchungen zu H ₂ -Oxy-Brennern in der Leistungsklasse 500 kW (GWI)	32
4.3.1 Versuchsaufbau.....	32
4.3.2 Flammvisualisierung.....	34
4.3.3 Versuchsergebnisse.....	35
4.3.4 Numerische Untersuchungen	42
4.4 Untersuchungen zu carbonatfreien Rohstoffen (SCHOTT)	45
4.5 Versuche in der Technikumsanlage (SCHOTT).....	51
4.6 Abgasemissionen (GWI/SCHOTT)	56
5 Dekarbonisierung des Heißformgebungsprozesses	61
5.1 Untersuchungen Laborergebnisse zu H ₂ -Oxy-Brennern (TUBAF)	61
5.2 Simulation H ₂ -Oxy-Brenner (GWI)	67
5.3 Versuche an der Technikumsanlage (SCHOTT).....	72
5.3.1 Ausbau HFG-Technikum und Teststand für H ₂ -Betrieb	72
5.3.2 HFG-Teststandversuche – Parameterstudien und Bewertung Formgebungsprozess mit H ₂ - Brennern.....	74
5.3.3 Analytik und Bewertung Produkteigenschaften	84
6 Untersuchungen zum Einschmelzverhalten mit Mikrowellenbeheizung	84
6.1 Untersuchungen zur Mikrowellenabsorption von Feuerfestmaterialien (TUBAF).....	84
6.2 Laborversuche zu den Mikrowelleneigenschaften von Glasgemenge (TUBAF).....	90
6.3 Versuche in der Technikumsanlage (SCHOTT).....	91
6.3.1 Vorversuche	91
6.3.2 Mikrowellenversuche am Labmelter im Technikum im Jahr 2023	94
6.3.3 Mikrowellenversuche am Labmelter im Technikum im Jahr 2025	97
7 Bilanzierung / Auswirkung auf CO ₂ -Footprint	99
8 Handlungsempfehlung und Übertragung auf Produktionsanlagen (SCHOTT).....	101
9 Zusammenfassung	102
10 Verwertungen und Veröffentlichungen	104
11 Literaturverzeichnis.....	106

Abkürzungsverzeichnis

α	alpha-Phase
AZS	Aluminiumzirkonsilikat
β	beta-Phase
bzw.	beziehungsweise
CH ₄	Methan (Hauptbestandteil vom Erdgas)
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CTE	thermischer Ausdehnungskoeffizient
ELB	Einlochbrenner
EW	Einschmelzbereich
EZH	elektrische Zusatzheizung
ggf.	gegebenenfalls
GOS	Gas-Oxygen-System
GWl	Gas- und Wärmeinstitut Essen e.V.
H ₂	Wasserstoff
HAB	Höhe über Brennerdüse
HZFC	Feuerfestmaterial
IR	Infrarot
λ	Luftzahl -Verhältnis von eingesetzter zu theoretisch benötigter Sauerstoffmenge
LB	Linienbrenner
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
LW	Läuterbereich
MFC	Durchflussmesser (mass flow controller)
N ₂	Stickstoff
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickstoffoxide
O ₂	Sauerstoff
p(O ₂)	Sauerstoffpartialdruck
PtRh10	Platin-Rhodium-Legierung
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbarer Bereich des Transmissionsspektrums (380 – 780 nm)
z.B.	zum Beispiel
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid, Zirkonoxid
ZS65	Feuerfestmaterial

1 Kurze Darstellung

Glas als technischer Werkstoff ist in der modernen Welt mit seinen vielfältigen Anwendungsgebieten wie in Medizin, Optoelektronik, Bau oder Consumer-Bereich etc. unverzichtbar geworden und unterstützt bereits durch hochwertige energieeffiziente Produkte wie Wärmedämmglas, Photovoltaik-Module, Solarthermie-Anlagen oder Dämmwolle die angestrebten Klimaziele. Die Glasherstellung ist durch die benötigten Schmelztemperaturen von über 1.500 °C ein sehr energieintensiver Prozess, bei dem, neben der Beheizung durch Strom, durch die Beheizung mit fossilen Brennstoffen erhebliche Mengen an CO₂ entstehen.

Für die Herstellung von Glasprodukten mit hoher Qualität müssen komplexe Prozesse beherrscht werden. Ein wesentlicher Prozessschritt ist der Schmelzprozess mit den Teilschritten Einschmelzen der Rohstoffe, Glasbildung und Läuterung. Die Beheizung der Glasschmelzwannen erfolgt überwiegend mit dem fossilen Energieträger Erdgas, da Temperaturen von weit über 1.500 °C benötigt werden. Durch die Verbrennung entstehen je nach Prozessführung und Technologie unterschiedliche Mengen an CO₂- und NO_x-Verbindungen. Die Schmelzwannen sind mit leistungsstarken Brennern ausgestattet, weshalb dort die meisten Emissionen anfallen. Im anschließenden Heißformgebungsprozess werden ebenfalls Emissionen freigesetzt, diese fallen jedoch deutlich geringer aus, da die eingesetzten Brenner aufgrund der niedrigeren Heizleistung wesentlich kleiner dimensioniert sind. Weitere, aber deutlich geringere Mengen an CO₂ entstehen durch carbonathaltige Rohstoffe, die bei vielen Spezialgläsern weniger als 5 % der Gesamt-CO₂-Emission betragen.

Für das Einschmelzen der Rohstoffe wird besonders viel Energie benötigt und genau hier soll die Mikrowellenstrahlung zielgerichtet und effizient die benötigte Energie einbringen. Dies soll ebenfalls zu einer Reduzierung der CO₂-Emissionen durch Ersatz der benötigten fossilen durch grüne elektrische Energie führen.

Ziel des Verbundprojekts MiGWa war, neuartige und innovative Technologien zur direkten Vermeidung des Hauptanteils der CO₂-Emissionen bei der Glasherstellung durch eine klimaschonende Beheizungsmethode mittels Mikrowelle zu erforschen und grundlegende Prozesse zur Beheizung mit Wasserstoff in der Schmelze sowie bei der Heißnachverarbeitung zu entwickeln. Langfristiges Ziel ist eine weitgehende Reduktion von fossilen Brenngasen im Glasherstellprozess unter Einhaltung der geforderten Glasqualität.

Dafür wurden drei Schwerpunkte bearbeitet und deren Auswirkung auf den Glasschmelzprozess und die Effektivität in Technikumsversuchen untersucht:

- Reduzierung CO₂-Emissionen im Schmelzprozess der Glasherstellung durch (Teil)-Substitution von Erdgas durch den klimaneutralen Brennstoff Wasserstoff
- Reduzierung CO₂-Emissionen bei der Heißnachbearbeitung von Glasrohren durch (Teil)-Substitution von Erdgas durch den klimaneutralen Brennstoff Wasserstoff.
- Reduzierung CO₂-Emissionen beim Einschmelzprozess der Glasrohstoffe durch Mikrowellenstrahlung mit grundlegenden FuE-Arbeiten zum Einkopplungsverhalten von Mikrowellenstrahlung in das Rohstoffgemenge und in die Glasschmelze

Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben startete am 01.01.2021 und wurde am 30.06.2025 erfolgreich beendet. Die Meilensteine und die Ziele des Vorhabens wurden erreicht. Aus mehreren Gründen musste das Vorhaben kostenneutral um insgesamt 18 Monate verlängert werden. In den Arbeitspaketen zur Grundlagenuntersuchung von Mikrowellenstrahlung und Brennerkonzept kam es auf Grund sehr langer Lieferzeiten von Materialien und benötigten Ersatzteilen zu mehrmonatigen Verzögerungen, die sich unmittelbar auf die darauf aufbauenden Technikumsversuche auswirkten. Durch die eingeschränkte Personalverfügbarkeit, verursacht durch die COVID-19 Pandemie, konnten die Versuche an der Schmelzwanne im Technikum erst mit 9 Monaten Verzögerung gestartet

werden. Durch einen größeren Schaden an der Technikumsanlage mussten die Versuche abgebrochen und die Schmelzanlage erneut aufgebaut werden, was zu weiteren Verzögerungen führte. Die Arbeitspakete zur Heißformgebung waren nur geringfügig um 3 Monate verzögert.

Wesentliche Ergebnisse, die im Projekt erreicht wurden:

Glasschmelzprozess

- Die für die Technikumsversuche eingesetzten Brenner zum Schmelzen von Glas konnten sowohl mit Erdgas als auch Mischgas und H_2 betrieben werden, d.h. eine prinzipielle Eignung der Brenner ist gegeben.
- Einsparungen von 2,1 kg CO_2 pro Normkubikmeter bei Ersatz von Erdgas durch grünen H_2 sind möglich. Das bedeutet, dass die fossilen Brennstoffe vollständig durch grünen H_2 ersetzbar wären.
- Die Versuchsergebnisse der H_2 -Oxy-Befuerung zeigten keine NO_x -Erhöhung gegenüber der Erdgasbefuerung. Das entstandene NO_x stammt vorrangig aus der Falschlufft und dem Reststickstoffgehalt aus der Sauerstoffherstellung sowie ggf. von Nitraten aus den eingesetzten Rohstoffen. Ein geringer Überdruck in der Schmelzanlage ist wichtig, um den Falschluffeintrag zu minimieren.
- Der eingetragene Wassergehalt in das Glas ist vom jeweiligen Glastype abhängig. Bei den durchgeführten Versuchen lag er zwischen 3 % und 20 %. Keine signifikanten Änderungen wurden bei Dichte, Alpha, CTE, Zusammensetzung (RFA), Transmission (VIS) bei den untersuchten Gläsern durch die H_2 -Befuerung ermittelt.
- Aussagen zur Langzeitstabilität (z.B. für Feuerfestmaterialien, Anlagenteile, Produkteigenschaften, Nachverarbeitungsprozesse) sind ohne längere Versuche an Produktionswannen nicht möglich.

Heißformgebungsprozess

- Für einen Betrieb mit 100 Vol.-% H_2 wird nach den derzeitigen Versuchsergebnissen erwartet, dass die bisher eingesetzten Brenner verwendet werden können. Im Gegensatz zum Erdgasbetrieb sind allerdings Messmittel (Durchflussmesser oder Durchflussregler) zur Einstellung zwingend notwendig. Die einzelnen Fertigungsschritte müssen für einen Betrieb mit 100 Vol.-% H_2 optimiert werden.
- Zur genaueren Evaluierung des Einflusses des Wasserstoffprozesses auf Produkteigenschaften wäre als nächster Umsetzungsschritt die Umstellung einer Heißformgebungspilotlinie auf Wasserstoffbetrieb erforderlich.

Mikrowelle

- Es war ein kontinuierlicher Dauerbetrieb in einer Technikumswanne aus Feuerfestmaterial möglich. Es wurde ein abnehmendes Defektniveau gegenüber der Brennerbeheizung ermittelt, dessen Höhe von der Glaszusammensetzung abhing.
- Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Mikrowellenstrahlung gut zwischen Glasschmelze und Gemenge einkoppelt. In Abhängigkeit des Glastyps wurden zwischen 33 % und 42 % weniger Erdgas für den Schmelzprozess benötigt, was eine Reduzierung der CO_2 -Emission um 33 % bis 42 % bedeutet. Durch die verbesserte Abschmelzleistung reduzierte sich der Gesamtenergiebedarf über alle Energieträger um ca. 10 %.
- Die Kombination von Mikrowellen- mit Elektrodenbeheizung ermöglicht eine vollelektrische Einschmelzwanne auch bei technischen Gläsern, die ohne Mikrowellenbeheizung nicht vollelektrisch eingeschmolzen werden können, was zu einer beträchtlichen Einsparung an fossilen Energieträgern führen kann. In Kombination mit grünem H_2 z.B. für den Läuterbereich wäre ein vollständiger Ersatz der fossilen Brennstoffe möglich.

2 Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Projektbeginn

Für die Herstellung von Glasprodukten mit hoher Qualität müssen komplexe Prozesse beherrscht werden. Ein wesentlicher Prozessschritt ist der Schmelzvorgang mit Einschmelzen der Rohstoffe, Glasbildung und Läuterung, für den über den Oberofen mit einer Erdgasflamme sehr hohe Temperaturen von über 1.500 °C erzeugt werden. Da in den letzten Jahren neben technologischen Themen in zunehmenden Maße Umweltaspekte wie die Energieeffizienz des gesamten Herstellungsprozesses oder Abgasemissionen wichtig wurden, wurden in der Glasindustrie verschiedene Prozessschritte wie beispielsweise Luftvorwärmung bis zu 1.400 °C und Oxy-Fuel-Beheizung zur effektiveren Energienutzung entwickelt und eingesetzt [1].

Die Beheizung der Glasschmelzwannen erfolgt überwiegend mit dem fossilen Energieträger Erdgas. Durch die Verbrennung entstehen je nach Prozessführung und Technologie unterschiedliche Mengen an CO_x- und NO_x-Verbindungen. Ein alternativer Einsatz vollelektrisch beheizter Glaswannen ist nur für wenige Gläser und für die Spezialglasindustrie meist nicht in ausreichend guter Glasqualität möglich. Neuere Entwicklungen forcieren den Einsatz von teilelektrischen Glaswannen, bei denen neben der elektrischen Beheizung auch Brenner mit fossilen Brennstoffen eingesetzt werden, die den größten Teil zur Gesamt-CO₂-Emission beitragen. Im anschließenden Heißformgebungsprozess werden durch die Brenner zusätzliche CO₂-Emissionen verursacht. Weitere, aber deutlich geringere Mengen an CO₂ entstehen durch carbonathaltige Rohstoffe, die bei vielen Spezialgläsern weniger als 5 % der Gesamt-CO₂-Emission betragen.

Das am weitesten verbreitete Verfahren in der Glasindustrie beruht auf Beheizung durch Brenner, deren Flammen über die Glasschmelze geleitet werden. Als Brennstoff kommt Erdgas zum Einsatz, das beim Oxy-Fuel-Verfahren mit reinem Sauerstoff (> 95 Vol.-%) verbrannt wird. Es entstehen dabei Flammentemperaturen von über 2.700 °C. Die Wärmeübertragung geschieht sowohl durch die direkte Wärmeübertragung der Flamme in das Glas als auch durch Wärmestrahlung der Feuerfestmaterialien von Gewölbe und Wänden. NO_x entsteht bei dieser Beheizungstechnologie durch die Verbrennung von Stickstoff (N₂), das im Erdgas enthalten ist und kann bei Vorhandensein geringer Falschlufتمengen oder nitrathaltigen Läutermitteln verstärkt werden.

Eine zunehmende Einspeisung von Wasserstoff ins deutsche Erdgasnetz bedeutet auch eine steigende Änderung und Fluktuation der Gasbeschaffenheit. 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 Thermoprozessanlagen des Glasherstellungsprozesses haben, da effizienzsteigernde Maßnahmen und die existierenden Technologien einer strikten Regelung bedürfen. Durch die Zumischung von Wasserstoff ins Erdgas ändern sich jedoch die Eigenschaften des Brenngases mit steigendem Zumischungsgrad. Durch unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften des methanreichen Erdgases und des Wasserstoffes ist mit Änderungen im Wobbe-Index, im Heiz- und Brennwert, in der Dichte sowie in Flammengeschwindigkeit und -temperatur zu rechnen [2, 3]. Für Thermoprozessanlagen der Glasindustrie bedeutet dies, dass Änderungen der Anlageneffizienz, des Schadstoffverhaltens, Wärmeübertragungsverhalten, der Prozessstabilität oder der Anlagensicherheit auftreten können [4].

Die experimentelle Untersuchung der Eignung von Methan/Wasserstoff-Gemischen und reinem Wasserstoff für die flammenlose Verbrennung wird in [5] beschrieben. Untersucht wurde neben einer reinen H₂-Verbrennung ein Gemisch aus 70 Vol.-% Methan und 30 Vol.-% Wasserstoff. Es wurde festgestellt, dass beide Brenngase für die flammenlose Verbrennung geeignet sind. Wasserstoff vermindert jedoch aufgrund seiner höheren Reaktivität die für die flammenlose Verbrennung erforderliche Ofenraumtemperatur. Bei entsprechender Prozessführung ist eine schadstoffarme Verbrennung (hinsichtlich CO- und NO_x-Emissionen) jedoch erreichbar. In [6] wurden Untersuchungen zu den Auswirkungen der Zumischung von Wasserstoff in das Erdgas auf häusliche und industrielle Gasanwendungen durchgeführt. Die Arbeiten beinhalten die experimentelle Untersuchung

von Haushalts- und Industriebrennern sowie die Diskussion der Auswirkungen auf fremdgezündete Kolbenmotoren und Gasturbinen. Es hat sich gezeigt, dass ausgehend von dem betrachteten Erdgas L, der Wasserstoffanteil im Erdgas bei Haushaltsanwendungen 5 Vol.-% nicht überschritten werden darf, da bei höheren H₂-Anteilen ein sicherer Betrieb der Geräte nicht immer gewährleistet ist. Bei Industriebrennern reduziert sich durch die Zumischung von Wasserstoff der Anteil der kohlenstoffhaltigen Abgasbestandteile, die Stickoxidemissionen nehmen jedoch tendenziell zu. Die Einflüsse schwankender Gasbeschaffenheit durch die Zumischung von Wasserstoff können im Bereich der Glasherstellung noch weitreichender sein. Vorangegangene Untersuchungen ([5], [6]) konnten bereits zeigen, wie sich der Wasserstoffgehalt im Erdgas auf diverse nicht-vorgemischte Verbrennungsprozesse auswirkt, jedoch werden in Feuerungsanlagen der Glasherstellung auch Vormischbrenner (Feeder-Bereich) und Gas-/ Sauerstoff-brenner genutzt (Oxy-Fuel-Verbrennung) sowie hohe Luftvorwärmungstemperaturen verwendet. Im Bereich der Vormischverbrennung kann die Wasserstoffzumischung durch veränderte Zündgrenzen [7] große Auswirkungen haben, im Bereich der Sauerstoffverbrennung wird die ohnehin schon sehr hohe Verbrennungstemperatur [7] durch Wasserstoff zusätzlich gesteigert werden. Generell besteht für die Glasindustrie in dieser Hinsicht auch in Bezug auf Schadstoffemissionen und Anlagensicherheit großer Forschungsbedarf.

Im Rahmen des Kopernikus-Programms im Projekt Power-to-X wurde ein erster Machbarkeitsversuch zur Beheizung mit 100 Vol.-% Wasserstoff durchgeführt [8]. Untersuchungen zeigen, dass die Flammentemperatur bei Wasserstoffbrennern mehr als 3.000 °C erreichen kann [9]. Die Auswirkungen des veränderten Emissionsspektrums und der veränderten Oberofenatmosphäre auf die eingesetzten Bauteile wie Feuerfestmaterial, auf die Eindringtiefe in die Schmelze und somit auf den Schmelzprozess und die Glaseigenschaften sind bisher nicht bekannt.

Ebenso ist der Einfluss bei nachfolgenden Prozessschritten in der Heißformgebung mit H₂-Oxy-Brennern auf Produkteigenschaften von Spezialgläsern wie z.B. von pharmazeutischen Primärverpackungen unbekannt. Insbesondere sind dies die essenziellen, genormten Produkteigenschaften von Pharmaverpackungen wie hydrolytische Beständigkeit, Alkaliauslaugung und weitere wichtige Eigenschaften, wie geringe Delaminationsneigung, sowie dimensionelle, kosmetische und mechanische Qualitätsmerkmale. Neben den mechanischen Anforderungen ist die Delamination ein sehr kritischer Punkt, da kaum sichtbare Glasflitter entstehen können, die das injizierbare Arzneimittelprodukt dann unbrauchbar machen. In den Formgebungsprozessen wird gegenwärtig eine Vielzahl an speziellen Gasbrennern für die unterschiedlichsten Prozessschritte eingesetzt, um die optimale Produktqualität zu erzielen. Für die Prozessschritte Rollrandhalsformung, Trennung und Bodenformung bei der Heißformgebung von pharmazeutischen Primärverpackungen werden derzeit mehr als zehn verschiedene Brennertypen eingesetzt [10]. So sollen in diesem Projekt die Auswirkungen einer Prozessumstellung auf das Brenngas Wasserstoff auf Produkteigenschaften untersucht werden.

Als Alternative zur Brennerbeheizung in der Glasschmelze kann die elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen z.B. auch über Mikrowellenstrahlung eingebracht werden. Es ist denkbar, dass damit die notwendige Wärmemenge für den Aufschmelzprozess direkt unter die Gemengedecke eingebracht wird. Untersuchungen zum Einsatz von Mikrowellensystemen in Hochtemperaturanwendungen [11], insbesondere in der Keramikindustrie, gibt es bereits seit über 50 Jahren. Durch nationale [12] und internationale Verordnungen und Abkommen (ISM-Frequenzen) werden Mikrowellen für industrielle Systeme nur in bestimmten Frequenzen verwendet (915 MHz; 2,45 und 5,8 GHz), die in der Regel durch Magnetrons erzeugt werden. Heutzutage ermöglicht der Entwicklungsstand bei den Halbleiter-Generatoren neben dem besseren Wirkungsgrad auch eine bessere Steuerbarkeit des Ankoppelverhaltens, was die Einsatzmöglichkeiten der Mikrowellentechnik deutlich erhöht. Diese solid-state-Generatoren für 2,45 GHz sind jedoch bisher nur mit Leistungen von bis zu 10 kW verfügbar.

Mikrowellen sind für den Einsatz in Hochtemperaturprozessen interessant, weil sie eine volumetrische Erwärmung des Materials erlauben. Die Energie wird im Material umgewandelt, im Vergleich zu konventionellen Anlagen entsteht ein inverses Temperaturfeld. Weiterhin sind sehr schnelle Erwärmungsvorgänge möglich. Laborexperimente der TU Bergakademie Freiberg (TUBAF) zeigen aber, dass die Temperaturinhomogenität innerhalb einer Probe eine nicht zu unterschätzende Herausforderung darstellt [13]. Die bisherigen Versuche, Mikrowellen zum Schmelzen von Glas zu verwenden, haben keine industrielle Verbreitung gefunden, konnten jedoch zeigen, dass die Technologie prinzipiell einsetzbar ist. Nach [14 - 17] können folgende grundsätzliche Aussagen über die Ankopplung von Glas und Glasgemengen an Mikrowellen gemacht werden: Der Spitzenleistungsverbrauch während der Mikrowellenerwärmung betrug ungefähr 900 W mit einer Kopplungseffizienz $> 65\%$ und das Schmelzen mit Mikrowelle reduzierte signifikant den Energieverbrauch und die Schmelzzeit.

Ein kontinuierliches Schmelzen konnte im Projekt DAPHNE (Development of adaptive Production systems for Eco-efficient firing processes) erreicht werden [18]. Eine Mischung aus Behälterglasgemenge und Scherben wurde im Mikrowellenofen nach Abbildung 1 (2,45 GHz, 3 kW, 1 kg/h Schmelzleistung) im kontinuierlichen Betrieb geschmolzen.

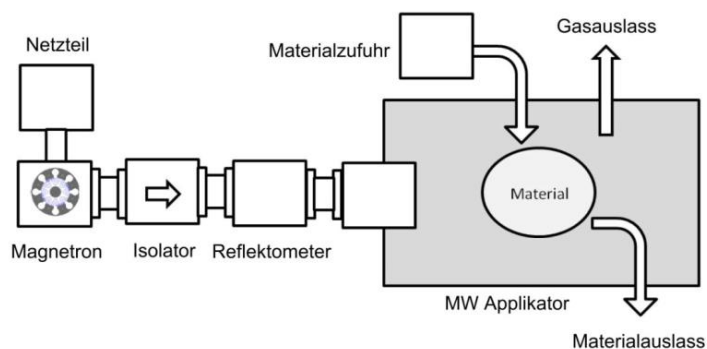


Abbildung 1:

Schematischer Versuchsaufbau der
DAPHNE-Versuchsanlage
(Quelle: TUBAF)

Hierbei wurde Gemenge aufgeschmolzen und die Schmelze tropfte dann, getrieben von der Gravitation, aus dem Applikator und wurde im Wasserbad abgeschreckt. Das Behälterglas wurde zwar vollständig geschmolzen, aber der Läuterungsprozess war noch nicht ausreichend abgeschlossen. Bei [18] konnte zwar ein kontinuierlicher Schmelzvorgang erreicht werden, aber eine Läuterung des Materials war im Prozess nicht möglich. Damit scheint ein vollständiger Ersatz konventioneller Energieträger ausschließlich durch Mikrowellen für den gesamten Glasschmelzprozess nicht möglich zu sein. Es zeigte sich hingegen, dass eine deutliche Beschleunigung des Schmelzvorganges möglich ist. Der Energieverbrauch für die Anlage nach [15] ist nicht bekannt, der Energieverbrauch für die Anlage nach [18] lag niedriger als der einer vergleichbar großen konventionellen Laboranlage.

In früheren Versuchen bei SCHOTT wurde festgestellt, dass Mikrowellen in kaltes Glas und Gemenge nicht einkoppeln, während die Einkopplung ab dem Transformationspunkt von ca. 500° bis 800°C je nach Glasart exponentiell bis zum Erweichungspunkt steigt. Dieses Verhalten führt beim 3-dimensionalen Volumenbeheizen von Glas zu Hotspots. Für die 2-dimensionale Beheizung der Fläche zwischen Gemengedecke und Glasschmelze besteht dagegen die Hypothese, dass dieses Absorptionsverhalten extrem vorteilhaft ist. Die Mikrowellenstrahlung durchdringt die relativ kalte Gemengedecke nahezu ungehindert und wird in der heißen Glasschicht unter dem Gemenge in wenigen Millimetern vollständig absorbiert. Wenn sich dieses Modellbild bewahrheitet und die Mikrowellenstrahlung in der Gemengedecke flächig konzentriert werden kann, hätte man den Energieeintrag genau an der Stelle, an der die Umwandlung von Gemenge in Glas erfolgt. Damit wäre die

Integration eines der effizientesten Einschmelzverfahren mit einer erwarteten Energieeffizienz von ca. 90 % überhaupt vorstellbar.

Die Gemengerohstoffe haben ebenfalls einen großen Einfluss auf den Schmelzprozess und die Glasqualität. Das gesamte Gemenge schmilzt trotz der hohen Temperaturen nur langsam, da das Auflösungsverhalten der Sandkörner der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dieses kann durch sogenannte Flussmittel wie Alkali- und Erdalkaliverbindungen beschleunigt werden, da diese den Schmelzpunkt des Sandes durch Bildung von eutektischen Phasen absenken. Es bilden sich hierbei basische Silikate, die stark hygroskopisch sind. Der Einschmelzvorgang wird durch Zumischung von Eigenscherben und Konvektionsvorgängen unterstützt und einen wesentlichen Anteil tragen gasfreisetzende Rohstoffe zur Verbesserung des Einschmelzverhaltens bei. Diese verursachen eine sogenannte Mikrorührwirkung, so dass die Schmelzreaktionspartner gut miteinander reagieren können. Als gasfreisetzende Rohstoffe werden üblicherweise Carbonate, in einigen Fällen auch Nitrate oder Sulfate eingesetzt, deren Emissionen klimaschädlich sind. Wenn keine ausreichende Durchmischung in der Einschmelzphase erfolgt, können die verbleibenden Restrelikte, Schlieren und Einschmelzknoten im nachfolgenden Läuterschritt nicht mehr aufgelöst werden, so dass diese Ursachen für Fehler im fertigen Glasprodukt sind. Des Weiteren führen auch schon geringe Verunreinigungen von beispielsweise Chrom-, Eisen-, Nickel- oder Titanverbindungen zu deutlichen Verfärbungen des Glases mit deutlichen Auswirkungen auf die hohen Anforderungen bezüglich des Transmissionsverhaltens bei technischen Gläsern. Damit haben die Gemengerohstoffe einen direkten Einfluss auf die Glasqualität.

In der Patentliteratur werden verschiedene Ansätze bezüglich des Ersatzes von carbonathaltigen Rohstoffen in erster Linie aus energetischen, in den letzten Jahren auch aus Umweltschutzgründen beschrieben. Bereits im Jahr 1958 wird in FR1211098 der Einsatz und die Herstellung von Mischsilikaten als potenzieller Glasrohstoff beschrieben, aber bis jetzt konnten die Kosten und die Probleme bei der Synthese dieser Silikate nicht zufriedenstellend gelöst werden. Aus Umweltgründen hingegen beschreibt Saint Gobain 2018 in der FR3086942 den Ersatz von Carbonaten durch Hydroxide für Gläser mit relativ hohen Natrium- und Calciumgehalten, wie sie beispielweise in der Flachglas- oder Behälterglasindustrie eingesetzt werden. Die Ergebnisse werden anhand von Laborschmelzen ausgewertet, es wird aber in keiner Weise die Produktionstauglichkeit solcher hygroskopischer Rohstoffansätze erläutert. Das sind nur zwei Beispiele für alternative Rohstoffe, die aber zeigen, dass Rohstoffe nicht problemlos 1:1 ausgetauscht werden können. Zudem muss die Wirtschaftlichkeit der Alternativrohstoffe gegeben sein.

3 Aufgabenstellung und Forschungsziele

Das Verbundprojekt MiGWa verfolgte das Ziel, neue und innovative Technologien zur direkten Vermeidung des Hauptanteils der CO₂-Emissionen in der Glasherstellung zu erforschen. Im Mittelpunkt stand die Entwicklung einer klimaschonenden Beheizungsmethode mittels Mikrowellenstrahlung sowie die Untersuchung grundlegender Prozesse zur Wasserstoffbeheizung sowohl im Glasschmelzprozess als auch in der Heißnachverarbeitung. Langfristiges Ziel ist die weitgehende Substitution fossiler Brenngase im Glasherstellungsprozess unter Sicherstellung der geforderten Glasqualität. Die Aufgabenstellung sowie die Forschungsziele blieben über die gesamte Projektlaufzeit unverändert. Die Forschungsarbeiten gliederten sich in vier Teilbereiche:

- (Teil-)Substitution von Erdgas durch Wasserstoff im Schmelzprozess der Glasherstellung: Es wurden Brenner in zwei Leistungsklassen für den Einsatz in Glasschmelzaggregaten im Technikum bzw. Produktion mit unterschiedlichen Erdgas-Wasserstoff-Verhältnissen in Brennkammern untersucht und NO_x-Emissionen bestimmt. Mit Versuchen im Technikum wurden die Auswirkungen der einzelnen Brenngase bzw. Brenngasmischungen auf den Schmelzprozess und die Glaseigenschaften untersucht.

- (Teil-)Substitution von Erdgas durch Wasserstoff in der Heißformgebung von Glas(röhren): Es wurden einzelne Prozessschritte aus dem gesamten Heißformgebungsprozess mit verschiedenen Brennern und mit unterschiedlichen Erdgas-Wasserstoff-Verhältnissen untersucht. Mit Versuchen im Technikum wurden die Auswirkungen der einzelnen Brenngase bzw. Brenngasmischungen auf den Heißformgebungsprozess untersucht und auf Veränderungen der Glaseigenschaften analysiert.
- Einsatz von Mikrowellenstrahlung im Einschmelzprozess der Glasrohstoffe: Es wurden grundlegende F&E-Arbeiten zum Einkopplungsverhalten von Mikrowellenstrahlung in das Rohstoffgemenge und die Glasschmelze durchgeführt. Mit Versuchen an einer kontinuierlich betriebenen Technikumsanlage aus Feuerfestmaterial wurde die Effizienz dieses Verfahrens untersucht.
- Verwendung carbonatfreier Rohstoffe für die Glasschmelze: Es wurde mit Laborversuchen untersucht, wie sich die Verwendung von carbonatfreien Rohstoffe auf das Schmelzverhalten auswirkt.

Eine Bilanzierung des CO₂- und Energieeinsparungspotentials sowie Konzepte für die Verfahrensübertragung auf Pilotproduktionsschmelzwannen und auf Produktionsmaschinen der Heißnachbearbeitung inklusive der notwendigen Arbeitssicherheitsmaßnahmen wurden erstellt. Die Ergebnisse des Projekts liefern wertvolle Erkenntnisse für die Transformation energieintensiver Prozesse in der Glasindustrie hin zu klimaneutralen Produktionsweisen.

4 Dekarbonisierung des Glasschmelzprozesses

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen von Wasserstoff-Oxy-Fuel-Brennern für zwei Leistungsklassen dargelegt. Es handelt sich einerseits um Brenner von ca. 50 kW für die Technikumsversuche, die in Kapitel 4.3. beschrieben sind. Andererseits wurden Wasserstoff-Oxy-Fuel-Brenner in der Leistungsklasse von 500 kW getestet, die in Produktionsanlagen eingesetzt werden könnten. Wichtige Kriterien bei der Eignungsuntersuchung der Brenner waren eine begrenzte Schadstoffentwicklung, insbesondere NO_x, und die Flammenlänge, um mögliche Beschädigungen des Feuerfestmaterials (FF-Material) im Prozess zu verhindern. Die geeigneten Brenner müssen sowohl für ein Erdgas-Wasserstoffgemisch (0 - 35 Vol.-% H₂-Beimischung) als auch für den Betrieb mit 100 % Vol.-H₂ geeignet sein. Die für die Zielerreichung notwendigen experimentellen Tests und numerischen Simulationen wurden für die Kleinbrenner an der TUBAF und für die Großbrenner am GWI durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden fünf unterschiedliche Brennertechnologien von verschiedenen Herstellern ausgewählt.

4.1 Untersuchungen zu Feuerfestmaterialien (TUBAF)

Das Korrosionsverhalten von ausgewählten Hochtemperaturwerkstoffe (siehe Tabelle 1) wurde in Auslagerungsversuche über einen Zeitraum von 300 h bei einer Prozesstemperatur von 1.500 °C unter definierten Oxy-Fuel-Atmosphären untersucht.

Tabelle 1: Werkstoffe für die Auslagerungsversuche und die entsprechenden Versuchsbedingungen (Quelle: TUBAF)

Material	Werkstoff	Temperatur	Verbrennungsatmosphäre
1	AZS: REFEL 1334SC	1.500 °C	CH ₄ -O ₂ ; H ₂ -O ₂ ; λ = 1,1
2	Spinell: DSF Frimax 7		
3	Quarzal (Quarzal N)		
4	Mullit (MU75AF)		
5	ZS65 (PD ZS65c)		
6	HZFC (AGC ZB-X9510)		
7	α-β-Alumina: AGC Marsenite MB-G		
8	K99 (Korund Al ₂ O ₃)		

Für die Auslagerungsversuche wurde ein Rohrofen der Firma Nabertherm (RHTH 120-600/16 H2-5) verwendet (siehe Abbildung 2a). Als Retortenrohr dient ein Aluminiumoxidrohr (C799) mit einem Innendurchmesser von 100 mm. Die Materialproben werden auf ein geschlitztes Al_2O_3 -Steckplatten-Probenträger angeordnet, welcher in die heiße Atmosphäre eingebracht wird (siehe Abbildung 2b). Die Proben wurden durch Al_2O_3 -Abstandshalter getrennt auf ein Al_2O_3 -Röhrchen aufgehängt. Die Ofenkammeratmosphären wurden entsprechend den Atmosphären für die Methan-/Wasserstoff-Sauerstoff-Verbrennung aus Tabelle 2 eingestellt. Die Zufuhr der Gase erfolgte über eine Mischbatterie mit Massenflussreglern. Mit Hilfe einer Spritzenpumpe wird deionisiertes Wasser in die heiße Zone des Ofens dosiert, wodurch der benötigte Wasserdampf erzeugt wird. Unmittelbar nach dem Verdampfen des Wassers erfolgt eine homogene Vermischung mit den gasförmigen Atmosphärenbestandteilen mittels einer Prallplatte. Nachdem die Atmosphäre die konstant beheizte Zone durchströmt hat, werden die reaktiven Atmosphärenbestandteile in einer Abgasfackel nachverbrannt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms wurde auf 2 cm/s bei einem Überdruck von 50 mbar eingestellt.

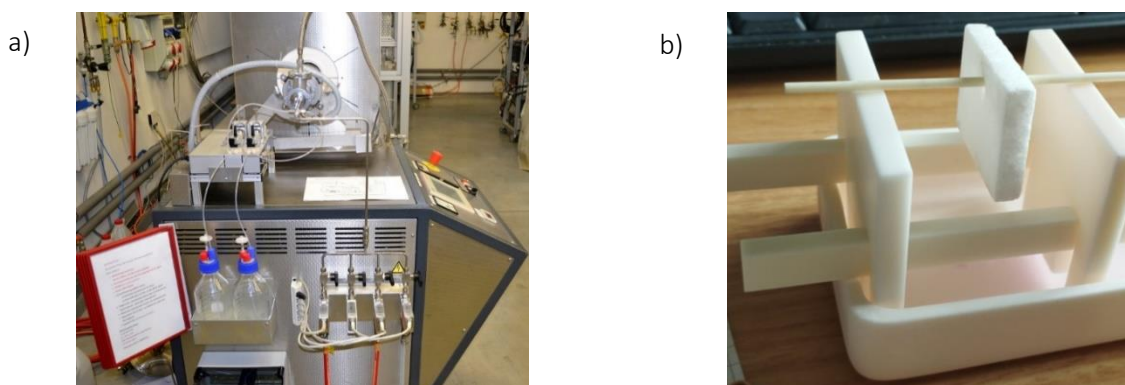


Abbildung 2: a) Rohrofenprüfstand für die Auslagerungsversuche, b) modifizierter Probenträger (Quelle: TUBAF)

Tabelle 2: Numerisch ermittelte Atmosphärenzusammensetzung als Rahmenparameter für die Atmosphären der Auslagerungsversuche (Quelle: TUBAF)

	mol-Anteile			
Atmosphäre	H_2O	O_2	CO_2	
$\text{CH}_4\text{-O}_2$	0,515	0,0515	0,257	der Rest bis zu 1 sind freie $\text{OH}^*/\text{O}^*/\text{H}^*$ Radikale
$\text{H}_2\text{-O}_2$	0,7998	0,03925	0,0	

Nach der Auslagerung werden die Proben gewogen und makroskopisch mittels Kamera und mikroskopisch durch ein Licht- sowie ein Raman-Mikroskop analysiert. Die gravimetrischen Analysen erfolgte mit der Sartorius Cubis® Hochlast-Mikrowaage der Serie 66S (MSA66S-000-DH) mit einer Genauigkeit von 0,001 mg.

Ergebnisse

Auf den folgenden Seiten sind die Materialoberflächen der zu untersuchenden Werkstoffe abgebildet. Die Proben sind vergleichend vor und nach den Auslagerungsversuchen unter den verschiedenen Atmosphären nebeneinander sowie die Ergebnisse der gravimetrischen Untersuchungen für alle Proben am Ende des Kapitels dargestellt.

AZS

Generell unterscheidet man den Werkstoff AZS anhand seiner Zusammensetzung aus Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O und ZrO_2 . Der untersuchte Werkstoff enthält im Ausgangszustand 36,5 wt.-% ZrO_2 .

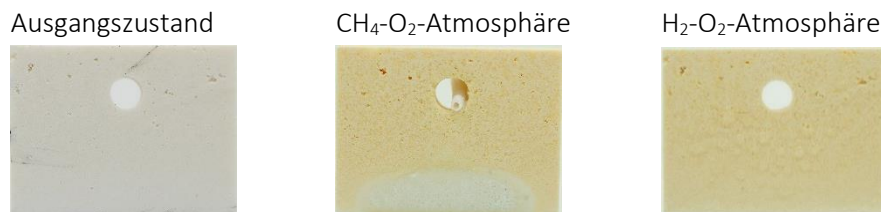


Abbildung 3: Makroskopische Aufnahmen des Werkstoffs AZS im Ausgangszustand (links) und nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Methan- (Mitte) bzw. Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (rechts) (Quelle: TUBAF)

Die makroskopischen Aufnahmen zeigen eine deutliche Verfärbung der Oberfläche der Probe nach den Auslagerungsversuchen. Auf der Oberfläche des Werkstoffs AZS kommt es unter der Methan-Verbrennungsatmosphäre zur Abscheidung einer weißen Glasphase im unteren Bereich der Probe. Mithilfe von LIBS-Analyse konnte gezeigt werden, dass es sich um SiO_2 handelt. Dieses verflüssigt sich bei Temperaturen über 1.183 °C, sodass das oberflächennahe Material sich aus der Matrix herauslöst und als ‚Fuß‘ auf der Oberfläche der Probe zurückbleibt. Die Materialproben unter Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre weisen diese Abscheidung nicht auf. Jedoch ist eine deutliche Blasenbildung der Glasphase auf der Oberfläche zu erkennen. Dieses ‚Aus-schwitzen‘ der Glasphase wurde bereits in der anderen Literaturquellen beschrieben. In den LIBS-Analysen konnte ebenfalls SiO_2 nachgewiesen werden. An der Grenzschicht der Blasen ist der Siliziumanteil geringer als im umliegenden Material. Dies weist auf das Austreten der Glasphase auf die Probenoberfläche hin, wodurch das umliegende Gefüge verarmt. In der Probe ist neben der Hauptkomponente SiO_2 auch Al_2O_3 , Na_2O und ZrO_2 enthalten. Die nicht von der Glasphase bedeckte Oberfläche zeigt einen Anteil von 9 wt.-% Zirkon, welches in Form von ZrO_2 vorliegt. Weiterhin ist ein Anteil von 15 wt.-% Aluminium festzustellen, der als nadelartig gewachsener Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) vorliegt.

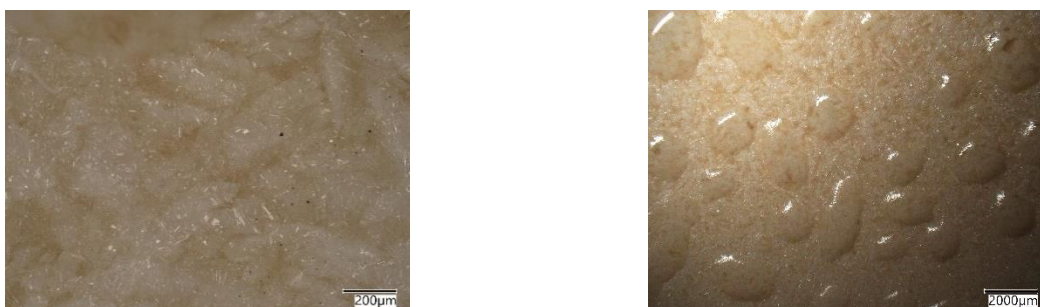


Abbildung 4: Mikroskopische Aufnahmen der inhomogenen Probenoberflächen von des Materials AZS nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (Quelle: TUBAF)

Spinell

Spinell ist ein im kubischen Kristallsystem kristallisierendes Magnesium-Aluminiumoxid-Mineral. Der Werkstoff setzt sich aus den Hauptkomponenten Al_2O_3 , MgO und ZrO_2 zusammen.

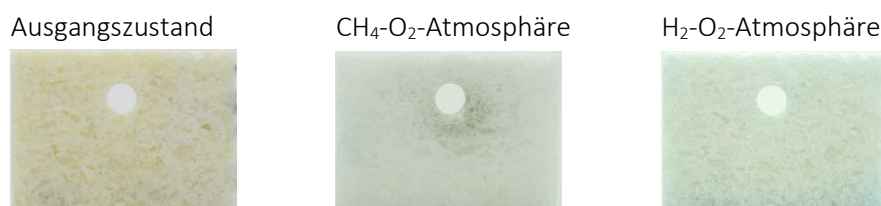


Abbildung 5: Makroskopische Aufnahmen des Werkstoffs Spinell im Ausgangszustand (links) und nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Methan- (Mitte) bzw. Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (rechts) (Quelle: TUBAF)

Im Ausgangszustand besitzt die Oberfläche des Materials eine braun-gelbliche Verfärbung, welche auf α -Alumina hinweist. Nach der Auslagerung ist eine deutliche Verfärbung der Oberfläche zu erkennen, woraus auf eine Phasenumwandlung geschlossen werden kann. Die weiße Oberfläche der Proben nach der Auslagerung ist charakteristisch für eine reine β -Phase des Alumina. Außerdem weisen die Werkstoffe nach der Auslagerung einige Stellen mit blauer Verfärbung auf, welche für die α - β -Alumina-Phase charakteristisch ist. Die LIBS-Analysen zeigen, dass sich die Zusammensetzung der Oberfläche zwischen beiden Atmosphären voneinander unterscheiden. Die Werkstoffe unter der Methan-Verbrennungsatmosphäre weisen einen erhöhten Anteil von Siliziumverbindungen von bis zu 25 wt.-% Si auf. Dies weist auf eine Ablagerung von Si aus der Dampfphase hin. Die Werkstoffe der Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre weisen nur einen geringen Anteil an Siliziumverbindungen mit 6 wt.-% Si auf.

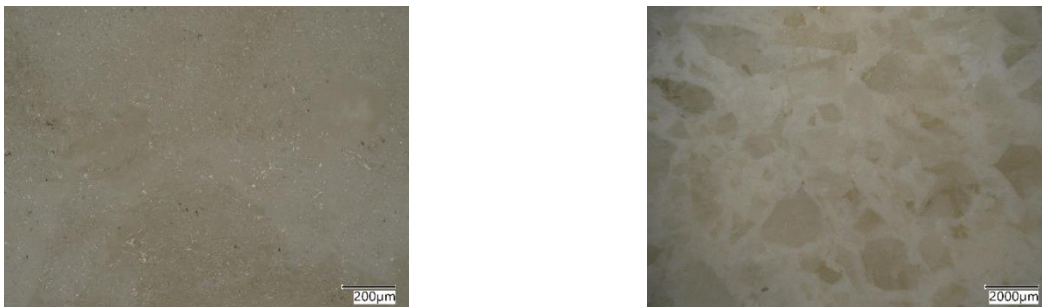


Abbildung 6: Mikroskopische Aufnahmen der inhomogenen Probenoberflächen von des Materials Spinell nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (Quelle: TUBAF)

Quarzal

Quarzal besitzt die Besonderheit, dass das Material aus Siliziumdioxid (SiO_2) besteht und nur geringe Beimengungen von Natriumcarbonat oder Calciumoxid enthält. So weist der untersuchte Werkstoff einen Siliziumoxidgehalt von 99,6 wt.-% auf.

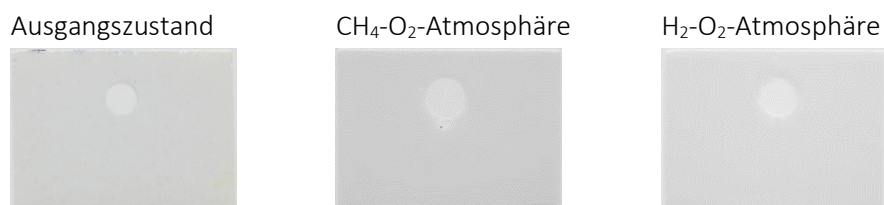


Abbildung 7: Makroskopische Aufnahmen des Werkstoffs Quarzal im Ausgangszustand (links) und nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Methan- (Mitte) bzw. Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (rechts) (Quelle: TUBAF)

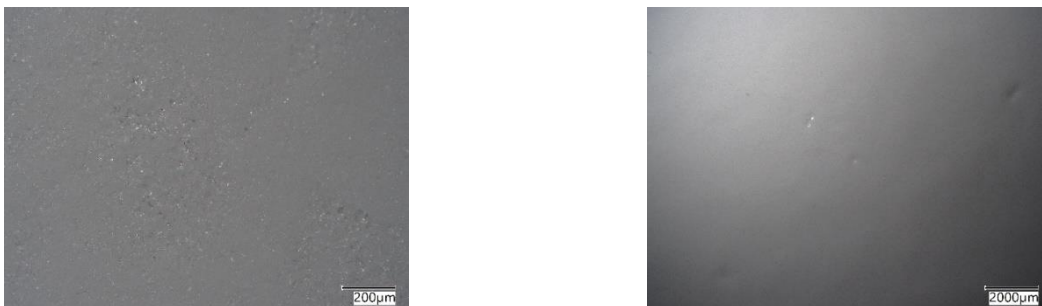


Abbildung 8: Mikroskopische Aufnahmen der homogenen Probenoberflächen von des Materials Quarzal nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (Quelle: TUBAF)

Die makroskopischen Aufnahmen zeigen keine Verfärbung der weißen Oberfläche nach den Auslagerungsversuchen. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass sich nach den Auslagerungsversuchen eine Glasphase auf der Oberfläche der Probe gebildet hat. Diese ist sowohl für die Versuche mit Methan-Verbrennung sowie mit der Wasserstoff-Verbrennung ersichtlich. Durch die Verglasung der Probenoberfläche wird die poröse Oberfläche des Ausgangszustandes geschlossen. Mithilfe der LIBS-Analyse konnte SiO_2 als Glasphase nachgewiesen werden. Dieses verflüssigt sich bei den hohen Temperaturen und tritt aus der Matrix des Materials heraus und bleibt an der Oberfläche der Probe zurück. Es wurde ebenfalls eine Gewichtsabnahme der Probe nach den Auslagerungsversuchen bestimmt (s. Abbildung 19). Dies weist auf einen Verlust von SiO_2 durch Reduktion und Abdampfen hin.

Mullit

Mullit ist ein feuerfestes Material mit einer SiO_2 - Al_2O_3 -Kristallstruktur. Der Gehalt an Al_2O_3 liegt bei 74 wt.-%. Es kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem und entwickelt meist kleine, prismatische bis nadelige Kristalle mit einem glasähnlichen Glanz auf den Oberflächen.

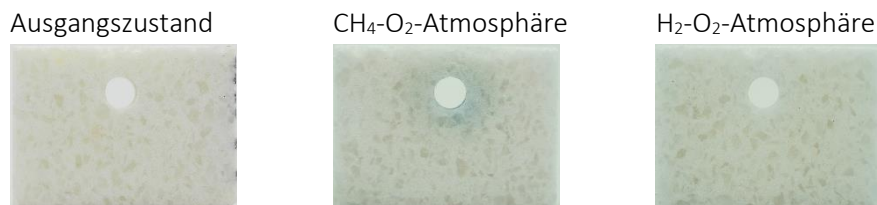


Abbildung 9: Makroskopische Aufnahmen des Werkstoffs Mullit im Ausgangszustand (links) und nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Methan- (Mitte) bzw. Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (rechts) (Quelle: TUBAF)

Die makroskopischen Untersuchungen zeigen eine geringe Verfärbung der weiß-gelblichen Oberfläche der Probe vor den Auslagerungen zu einer weiß-grauen Oberfläche nach der Auslagerung. Das weist auf eine Phasenumwandlung von α - Al_2O_3 auf β - Al_2O_3 hin. Die Materialien der Methan-Verbrennungsatmosphäre und die Proben der Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre unterscheiden sich makroskopisch nicht voneinander. Mithilfe von LIBS-Analyse konnte für die Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre eine leichte Glasphasenbildung an der Oberfläche detektiert werden. Für die Methan-Verbrennungsatmosphäre sind Natrium- und Siliziumverbindungen auf der Oberfläche nachweisbar. Die gravimetrischen Untersuchungen verzeichnen für die Proben der Methan-Verbrennungsatmosphäre eine Massenzunahme, welche auf den erhöhten Natriumanteil auf der Oberfläche zurückzuführen ist, welche im Ausgangsmaterial nicht an der Oberfläche vorhanden ist. Die Natriumphase könnte von einer anderen Probe abgedampft sein und sich auf der Probenoberfläche abgelagert haben. Für die Wasserstoffverbrennungsatmosphäre zeigt sich eine Gewichtsabnahme der Probe nach der Auslagerung.

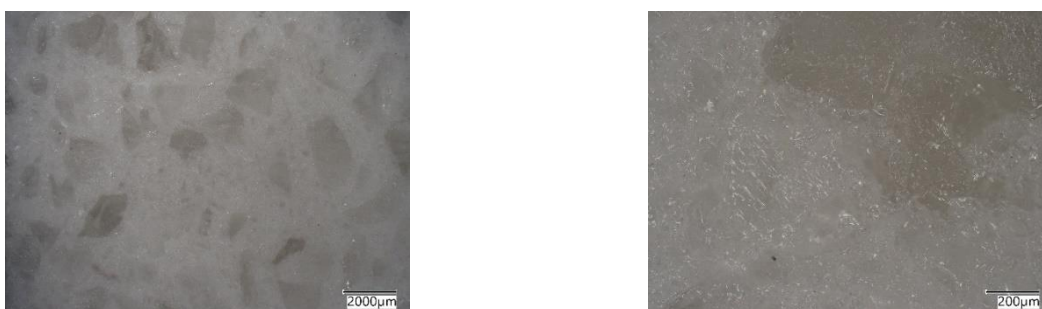


Abbildung 10: Mikroskopische Aufnahmen der inhomogenen Probenoberflächen von des Materials Mullit nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (Quelle: TUBAF)

ZS65

ZS65 gehört zu den feuerfesten Zirkonwerkstoffen und wird aus Zirkonsand und Ton hergestellt. ZS65-Zirkonsteine enthalten als Hauptkomponenten 62 wt.-% ZrO_2 und 32 wt.-% SiO_2 .

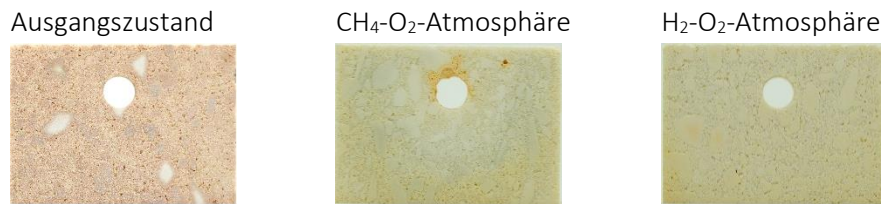


Abbildung 11: Makroskopische Aufnahmen des Werkstoffs ZS65 im Ausgangszustand (links) und nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Methan- (Mitte) bzw. Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (rechts) (Quelle: TUBAF)

Auch das Material ZS65 weist optisch eine Entfärbung der Oberfläche nach den Auslagerungsversuchen auf, was auf eine Oberflächenreaktion hindeutet. Des Weiteren erscheint die Probe der Methan-Verbrennungsatmosphäre grauer als die Proben der Wasserstoffverbrennungsatmosphäre. Die LIBS-Analysen zeigen, dass die grauen Oberflächenbereiche der Probe der Methan-Verbrennungsatmosphäre einen erhöhten Anteil an SiO_2 aufweisen. Gleichzeitig liegt in diesem Bereich ein verringerter Anteil an Zirkon vor. Ebenfalls zeigt sich eine deutlich Gewichtszunahme nach der Materialauslagerung. Für die Proben der Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre zeigt sich eine Gewichtsabnahme der Probe. Außerdem konnte kein erhöhter Siliziumoxidanteil auf der Oberfläche der Proben mittels LIBS festgestellt werden.

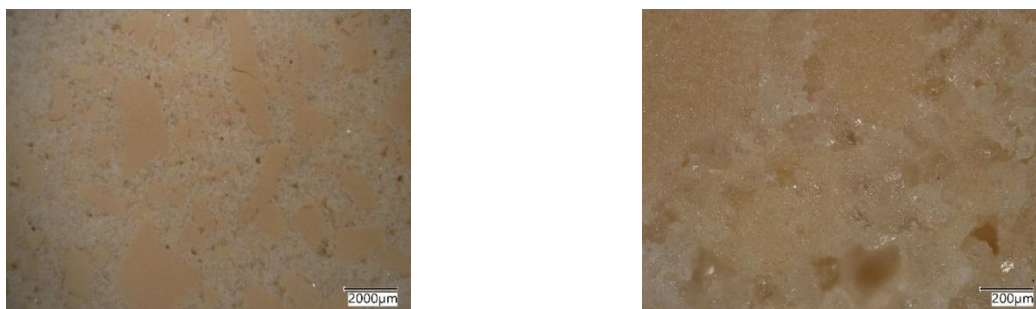


Abbildung 12: Mikroskopische Aufnahmen der inhomogenen Probenoberflächen von des Materials ZS65 nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (Quelle: TUBAF)

HZFC

Es handelt sich bei diesem Material um einen Hochzirkonoxidstein. Dieser besitzt als Hauptbestandteil ZrO_2 mit 94,5 wt.-%. Des Weiteren ist SiO_2 mit 4 wt.-% vertreten.

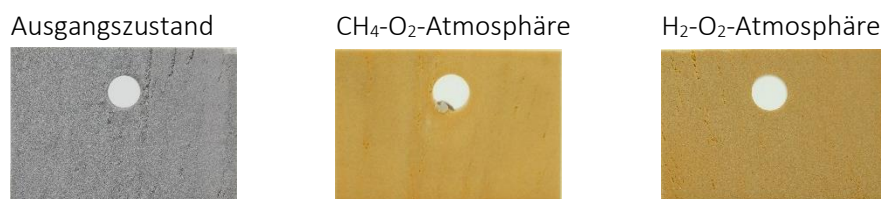


Abbildung 13: Makroskopische Aufnahmen des Werkstoffs HZFC im Ausgangszustand (links) und nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Methan- (Mitte) bzw. Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (rechts) (Quelle: TUBAF)

Die makroskopischen Aufnahmen ergeben deutlich Farbunterschiede zwischen den Oberflächen der Proben vor und nach der Auslagerung. So verfärbt sich die graue Oberfläche zu einer orange-braunen Oberfläche. Zwischen den Proben der Methan- und der Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre sind makroskopisch kaum Unterschiede zu erkennen. Die Probe aus der Wasserstoff-Verbrennung wirkt etwas grauer. Die LIBS-Analysen

zeigen, dass sich auf der Materialoberfläche nach der Auslagerung bei 1.500 °C SiO_2 gebildet hat und der ZrO_2 -Anteil gesunken ist. Ebenfalls hat der Anteil an Na_2O für die Wasserstoff-Proben abgenommen. Jedoch zeigen die LIBS-Ergebnisse zwischen den verschiedenen Atmosphären nur sehr geringe Unterschiede an den Oberflächen der Probe. Die Untersuchungen des Gewichtes zeigt, dass es in beiden Fällen zu einer Abnahme kam. Unter der Wasserstoffverbrennungsatmosphäre zeigen die Proben eine höhere Gewichtsabnahme als für die Methan-Verbrennungsatmosphäre.



Abbildung 14: Mikroskopische Aufnahmen der inhomogenen Probenoberflächen von des Materials HZFC nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (Quelle: TUBAF)

Marsenit

Bei Marsenit handelt es sich um feuerfeste Materialien, bei denen hochreines Al_2O_3 -Rohmaterial bei über 2.000 °C geschmolzen und in eine Form gegossen wird. Das untersuchte Material besitzt einen Al_2O_3 -Anteil von 95 wt.-%.

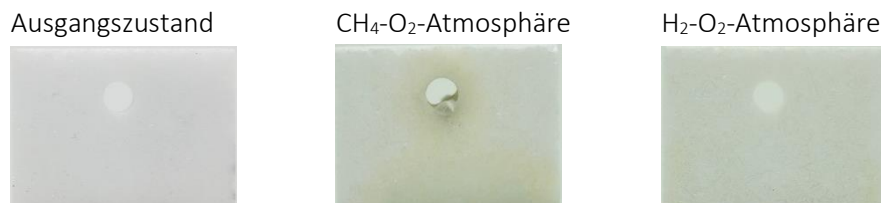


Abbildung 15: Makroskopische Aufnahmen des Werkstoffs Marsenit im Ausgangszustand (links) und nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Methan- (Mitte) bzw. Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (rechts) (Quelle: TUBAF)

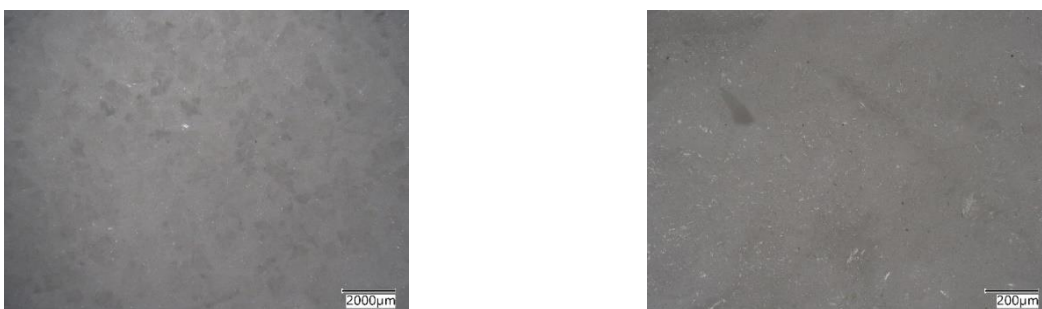


Abbildung 16: Mikroskopische Aufnahmen der inhomogenen Probenoberflächen von des Materials Marsenit nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (Quelle: TUBAF)

Für Marsenit kann nach der Auslagerung unter der Methan-Verbrennungsatmosphäre die Abscheidung einer Glasphase erkannt werden. Diese Abscheidung konnte ebenfalls unter der Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre beobachtet werden, jedoch in deutlich geringerer Menge. Eine genauere Untersuchung der Glasphase zeigt, dass es sich um Siliziumdioxid handelt. Dieses konnte für das Ausgangsmaterial nur mit 1,8 wt.-%

festgestellt werden und steigt nach der Auslagerung deutlich an. Es ist aus der Matrix des Materials herausgeschmolzen und hat sich an der Oberfläche abgesetzt. Zurück bleibt die weiße β - Al_2O_3 -Phase der Proben. Für beide Proben ist eine Gewichtabnahme nach den Auslagerungen zu erkennen. Für die Materialproben unter der Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre ist die Gewichtsabnahme stärker ausgeprägt.

Korund

Korund besteht aus hochreinem Al_2O_3 . Das untersuchte Material besitzt einen Al_2O_3 -Anteil von 99 wt.-%.

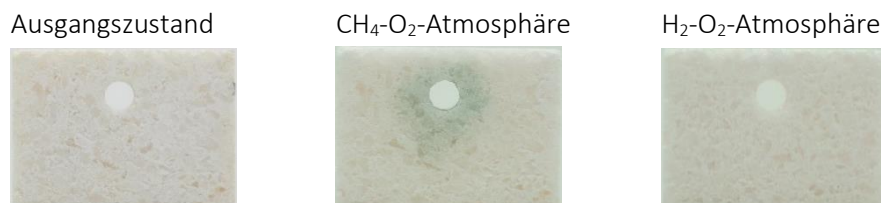


Abbildung 17: Makroskopische Aufnahmen des Werkstoffs Korund im Ausgangszustand (links) und nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Methan- (Mitte) bzw. Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (rechts) (Quelle: TUBAF)

Die makroskopischen Untersuchungen der Proben zeigt eine Verglasung der Oberfläche nach der Auslagerung. Außerdem ist eine Verfärbung von weiß-gelb zu weiß erkennbar. Dies deutet auf eine Phasenumwandlung des Alumina (α - β - Al_2O_3 zu β - Al_2O_3) hin. Makroskopisch sind keine Unterschiede zwischen den Proben der Methan- und der Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre zu erkennen. Auch die LIBS-Untersuchungen zeigen keine deutlichen Unterschiede in der Zusammensetzung der Probenoberfläche. Die gravimetrische Analyse zeigt jedoch deutliche Unterschiede der Proben auf. Für die Methan-Verbrennung ist eine deutliche Gewichtszunahme zu erkennen. Für die Proben unter der Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre sinkt hingegen das Gewicht.



Abbildung 18: Mikroskopische Aufnahmen der inhomogenen Probenoberflächen von des Materials Korund nach der Auslagerung bei 1.500 °C unter Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (Quelle: TUBAF)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die Materialien Spinell, Quarzal, Mullit, HZFC und Korund keine direkten Unterschiede in der Oberfläche der Werkstoffe zwischen den unterschiedlichen Atmosphären erkannt werden konnte. Die Gewichtsuntersuchung der Materialien weist jedoch Unterschiede zwischen der Methan- und der Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre auf. Es zeigt sich, dass sich für die Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre eine größere Massenabnahme einstellt als für die Methan-Verbrennungs-Atmosphäre, ausgenommen für Quarzal. Für die Proben der Methan-Verbrennungsatmosphäre ist für Spinell, Mullit, ZS65 und Korund eine Gewichtszunahme ersichtlich. Dies ist auf oberflächliche Anlagerungen von Si oder Na zurückzuführen, wie bereits für die einzelnen Materialproben beschrieben wurde.

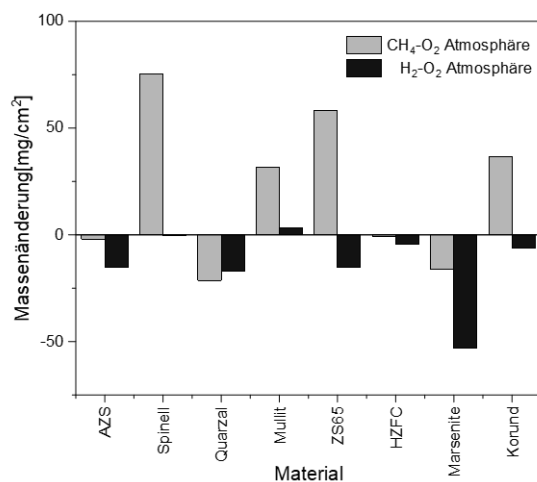


Abbildung 19:

Gewichtsdifferenzen der unterschiedlichen Materialproben für die Auslagerung unter einer Methan-Verbrennungsatmosphäre (grau) und Wasserstoff-Verbrennungsatmosphäre (schwarz)
(Quelle: TUBAF)

4.2 Untersuchungen zu H₂-Oxy-Brennern in der Leistungsklasse 50 kW (TUBAF)

4.2.1 Voruntersuchungen

Im Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik der TU Bergakademie Freiberg sollten im Technikumsmaßstab Wasserstoff-Sauerstoff-Brenner aus dem Bereich der Glasschmelze untersucht werden. Zentrale Rolle spielt die Analyse des Einflusses der Beimischung von Wasserstoff zum Erdgas bzw. für die Wasserstoff-Oxy-Fuel Verbrennung für 50 kW Brenner. Vor Beginn der eigentlichen Versuche ist zunächst ein Versuchsplan ausgearbeitet und festgelegt worden. Nach einer anschließenden ausführlichen Marktrecherche und Besprechung mit mehreren Brennerherstellern ist eine Auswahl der zu untersuchenden Industriebrenner getroffen worden. Die Wahl fiel dabei auf drei Brenner unterschiedlicher Komplexität.

Brenner A ist sehr breit einsetzbar, da er nur durch einen Düsenwechsel auf verschiedene Leistungsklassen schnell umgerüstet werden kann. Brenner B ist ein sogenannter selbstkühlender Brenner, bei dem die Flammencharakteristik über die Sauerstoffverteilung eingestellt werden kann und die Sauerstoffaustrittsgeschwindigkeit (Impuls) über Ventile gesteuert wird. Der Vorteil ist hier, dass bei Brenngaswechsel oder Leistungsänderung die Anpassung des Brenners im eingebauten Zustand erfolgen kann. Brenner C liegt in der Leistungsklasse von ca. 50 kW und hat eine sehr kleine Brennerdüse. Der Vorteil ist eine hohe Austrittsgeschwindigkeit beider Gase (Brenngas und Sauerstoff). Die Flamme ist dadurch sehr kurz und formstabil. Diese Brennerart wird daher gerne in kleinen Ofenräumen eingesetzt.

Zunächst wurden erforderliche Simulationen mit der Software Ansys-Chemkin durchgeführt. Die Aufgabe von TUBAF umfasst die Simulation von verbrennungstechnischen Eigenschaften von Methan-Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen mit dem Ziel, den Einfluss der Wasserstoffbeimischung zu analysieren. Grundlagenparameter wie die laminare Brenngeschwindigkeit und die adiabate Verbrennungstemperatur wurden näher betrachtet. Mit diesen Parametern lassen sich zu einem die erreichbaren Gasphasentemperaturen während der Verbrennung abschätzen. Mit Hilfe der laminaren Brenngeschwindigkeit lässt sich darüber hinaus die Veränderung der Position der Flammenwurzel abschätzen und erklären.

Es wurden Gleichgewichtsberechnungen für verschiedene Szenarien der Wasserstoffbeimischung von 0 bis 100 Vol.-% im Brenngas und bei verschiedenen Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 0,1$ bis $\phi = 3,0$ durchgeführt. Zunächst werden die Ergebnisse der numerischen Simulationen der adiabaten Verbrennungstemperatur mit Chemkin untersucht. Die adiabate Verbrennungstemperatur ist die höchstmöglich erreichbare Temperatur, die sich nach dem vollständigen Ablauf einer Verbrennung ergibt, wenn das Gasgemisch keinerlei Wärme an

die Umgebung abgibt. In Abbildung 20 sind diese beispielhaft für den reinen Wasserstoffbetrieb dargestellt. In Abbildung 20a wird die Verbrennung bei unterschiedlichen Oxidationsmitteln verglichen (Luft und Sauerstoff). Bei der Verbrennung von Wasserstoff mit Luft wird eine adiabate Verbrennungstemperatur von 2.500 °C erreicht. Bei einer Oxy-Fuel Verbrennung steigt die adiabate Verbrennungstemperatur deutlich um 600 K auf 3.100 °C an. Die adiabate Temperatur ist höher als die reale erreichbare Flammentemperatur, jedoch geben die Tendenzen Aufschluss über die Veränderungen unter realen Bedingungen. Die Variation des Äquivalenzverhältnisses erreicht für Luft bei $\phi = 1,1$ die höchsten Temperaturen. Ebenfalls verschiebt sich dieses Maximum auf $\phi = 1,0$ für die Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel. In der Abbildung 20b werden drei verschiedene chemische Reaktionsmechanismen miteinander verglichen. Die untersuchten Reaktionsmechanismen (GRI-Mech 3.0 [19], Aramco [20] und Glarborg [21]) liefern fast identische Ergebnisse und unterscheiden sich nur minimal in den adiabaten Verbrennungstemperaturen ($\Delta T = 4$ K).

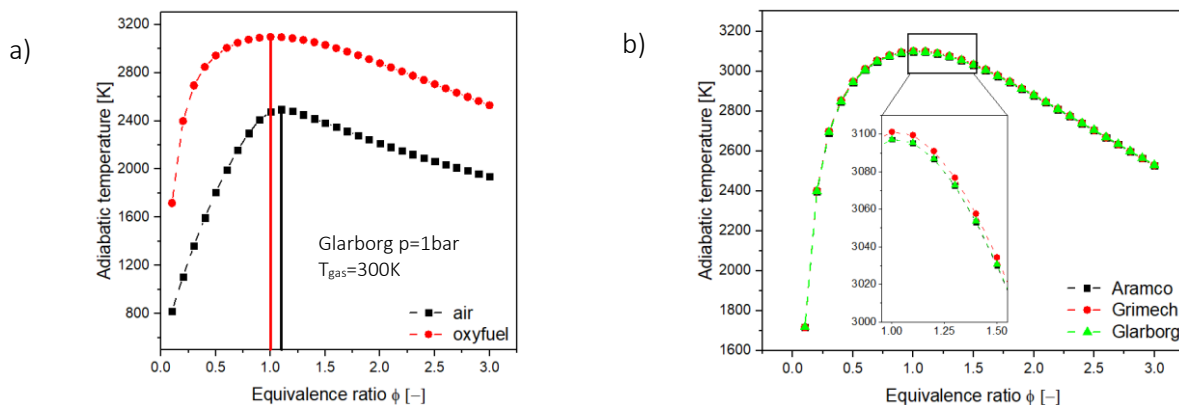


Abbildung 20: Numerische Simulationen der adiabaten Verbrennungstemperatur

a) für den H_2 -Luft-/Oxy-Fuel Betrieb unter Verwendung des Glarborg Mechanismus und
b) der Vergleich verschiedener Verbrennungsmechanismen im Oxy-Fuel Betrieb (Quelle: TUBAF)

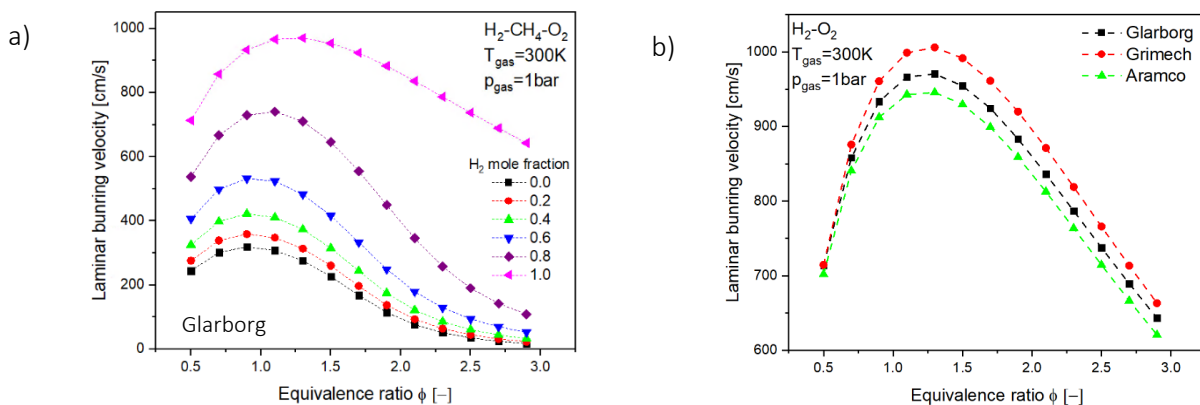


Abbildung 21: Numerische Simulationen der laminaren Brenngeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnisse im Oxy-Fuel-Betrieb bei $p_{\text{Gas}} = 1 \text{ bar}$ und $T_{\text{Gas}} = 300 \text{ K}$ unter Verwendung des Glarborg Mechanismus, a) bei verschiedenen H_2 -Beimischungen und b) im Vergleich der Reaktionsmechanismen bei H_2 -Oxy-Fuel-Betrieb (Quelle: TUBAF)

Im nächsten Schritt wurde die laminare Brenngeschwindigkeit betrachtet. Die Ergebnisse der numerischen Untersuchungen mit Chemkin sind in Abbildung 21a aufgezeigt. Bei Zugabe von Wasserstoff in das Brenngasgemisch steigt die laminare Brenngeschwindigkeit deutlich an. Der Anstieg der Brenngeschwindigkeit nimmt mit der Beimischung exponentiell zu. Zwischen den Brenngeschwindigkeiten von Methan-Oxy-Fuel- und Wasserstoff-Oxy-Fuel-Gemischen liegt ca. der Faktor 3. Das Maximum der Brenngeschwindigkeit des Wasserstoff-

Oxy-Fuel-Gemisches liegt bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,3 und ist somit leicht verschoben zu dem Maximum der adiabaten Verbrennungstemperatur von Methan Simulationen. In Abbildung 21b werden wieder verschiedene Reaktionsmechanismen miteinander verglichen. Anders als bei der adiabatischen Verbrennungstemperatur zeigen sich unterschiedliche Trends. Die Ergebnisse unterscheiden sich im Maximum um ca. 60 cm/s und erreichen im Mittel ein Maximum von 970 cm/s.

4.2.2 Versuchsaufbau für Untersuchung der Glasschmelzbrenner

Die Herausforderung im Oxy-Fuel-Betrieb besteht darin, dass die Stickoxidkonzentration im trockenen Abgas aufgrund des hohen Wasserdampfanteils, welcher für die Messung kondensiert werden musste, stark ansteigt. Die Kondensation des Wasserdampfes ist für die verwendeten Abgasanalysegeräte zwingend erforderlich. Die Aufgabe der TUBAF bestand darin, ein geeignetes Abgasanalyse-System für die H_2 - O_2 -Verbrennung zu entwickeln. Die entwickelte Möglichkeit zur Bestimmung der Abgasbestandteile besteht darin, dem Abgas gezielt mit einem definierten Anteil an Stickstoff zu verdünnen, Wasserdampf auszukondensieren und anschließend den resultierenden Abgasstrom zu analysieren. Der Anteil des Stickstoffes kann herausgerechnet werden. Für die Untersuchungen wurde eine Gasanalyseeinheit von ABB (AO2000) genutzt, um aussagekräftige Messwerte des trockenen, verdünnten Abgases zu liefern.

Für die detaillierten Messungen waren Brenner mit 35 kW vorgesehen. Die Prüfbedingungen für die Brennerversuche sind in der folgenden Tabelle 3 dargestellt. Leider konnten aufgrund der Brennkammerdimensionen nur eine Brennerleistung von 20 kW getestet werden.

Tabelle 3: Versuchsmatrix für die Untersuchung der H_2 -Brenner aus dem Bereich der Glasschmelze (Quelle: TUBAF)

Parameter	Variationen
Brennertyp	A, B, C
Wasserstoffbeimischung in Methan	0 Vol.-%; 20 Vol.-%; 35 Vol.-%; 50 Vol.-%; 75 Vol.-%; 100 Vol.-%
Luftzahl/Sauerstoffbedarf	0,8; 1,0; 1,2
Leistung	20 kW; 35/40 kW

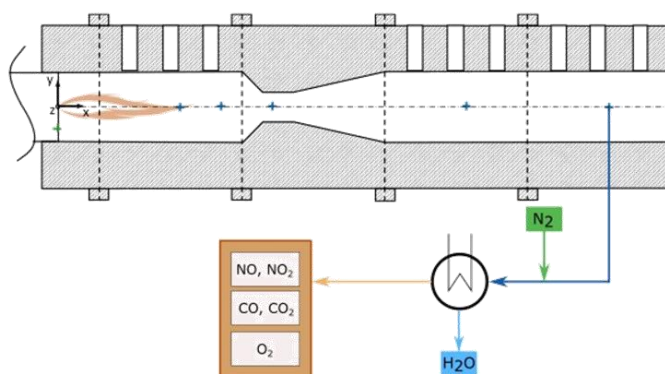


Abbildung 22:

Schematische Darstellung des Mehrkammersystems mit wechselbaren Modulen für die Untersuchung der Glasschmelzbrenner (Quelle: TUBAF)

Für die Untersuchungen kommt ein Mehrkammer-System mit wechselbaren Modulen zum Einsatz (siehe Abbildung 22). Die modular aufgebaute Brennkammer besteht aus fünf Segmenten und kann sowohl mit Heiß- als auch mit Kaltwandsegmenten in Brennernähe betrieben werden. Das Heißwand-Brennkammermodul kann bis zu einer Wandtemperatur von 1.600 °C betrieben werden. Alternativ dazu ist ein elektrisch beheiztes Modul für konstante Wandtemperaturen bis 1.200 °C installierbar bzw. kann an die erste Position auch ein Kaltwandmodul bei konstanten Wandtemperaturen unterhalb von 80 °C betrieben werden, dies wird jedoch im

Projekt MiGWa nicht verwendet, da in Glaswannen jeweils heiße Wände existieren. Alle Module sind in Brennraumradius und -länge identisch sowie mit jeweils sechs optischen Fenstern, drei Gasentnahmeanschlüssen (ABB AO2020) sowie sechs Temperaturmessstellen (Typ S) ausgestattet. In der Brennkammer können Brenner bis 50 kW Brennstoffleistung installiert und mit Gasgemischen aus bis zu 6 Komponenten (Erdgas, CO₂, H₂, CO, N₂, O₂ und CH₄) sowie Oxidatorgemischen mit variablem Sauerstoffgehalt über MFC's (mass flow controller) versorgt werden. Eine Abgasrezirkulation ist ebenso möglich, wie eine gestufte Luftzufuhr in das zweite Brennkammersegment. Eine hochauflösende axiale und radiale Flammenuntersuchung kann durch mehrere Messstutzen, optische Quarzglasfenster und eine axial verstellbare Brennerposition (Distanz: 300 mm) über das gesamte Flammenvolumen gewährleistet werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit einen planar aufgespannten Laserschnitts eines Nd:YAG-Farbstoff-Laser-Systems horizontal durch die Quarzglasfenster einzubringen. Die angeregte emittierte Strahlung wird durch einen optischen Zugang an der Oberseite der Brennkammer mit einer CCD-Kamera mit optischen Filtern und einem vorgeschalteten Bildverstärker detektiert.

4.2.3 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

In Zusammenarbeit mit SCHOTT wurden drei Brennersysteme A, B, C (siehe Abbildung 23) für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Alle Brenner sind mündungsmischend. Zusätzlich besitzt der Brenner B die Möglichkeit, teilvorgemischt betrieben zu werden.

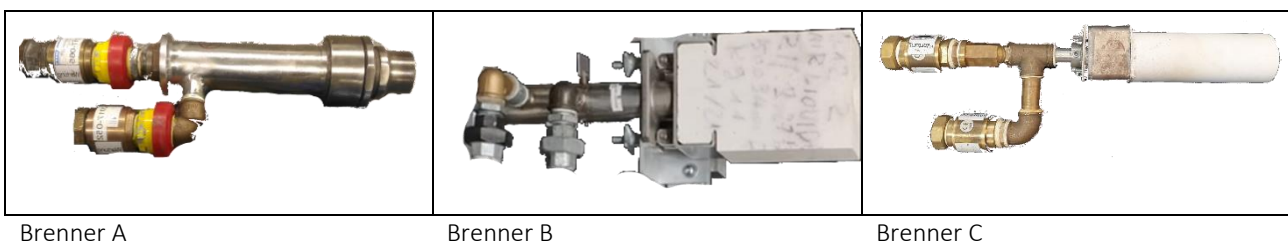


Abbildung 23: ausgewählte Brennersysteme für die Umstellung auf den Wasserstoffbetrieb

Zunächst wurden die Brenner in einem Freibrandversuchsstand auf ihre Betriebsgrenzen untersucht. Um einen ersten Eindruck über das Brennerverhalten, die Flammenlängen sowie das Flammenvolumen zu erhalten. Die Brenner wurden zunächst im vertikalen Betrieb und anschließend im horizontalen Betrieb (mit Einfluss der Auftriebskraft) getestet. Die Ergebnisse der horizontalen Vorversuche werden anschließend kurz zusammengefasst. Visuelle Aufnahmen der Flammen gaben erste Aufschlüsse über die Veränderung der Flammenform aufgrund der Wasserstoffbeimischung. Dazu wurden die Konzentrationen der OH-Radikale, das Temperaturprofil der Flamme sowie das Flammenspektrum bei verschiedenen Wasserstoffbeimischungen aufgenommen. Die Ergebnisse der Vorversuche sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Zusammenstellung der Ergebnisse der Vorversuche im Freibrand (Quelle: TUBAF)

	Flammenlänge	OH-Radikal Konzentration	Temperatur in Höhe HAB = 500 mm	Grenzen
A	650 mm	steigt mit zunehmendem H ₂ -Anteil	920 °C (CH ₄) 1.390 °C (H ₂)	-
B, nicht vorgemischt	700 mm – 650 mm	sinkt mit zunehmendem H ₂ -Anteil	975 °C (CH ₄), 695 °C (H ₂)	100 Vol.-% H ₂ und $\lambda = 0,8$
B, teilvergemischt	550 mm – 650 mm	sinkt mit zunehmendem H ₂ -Anteil	680 °C (CH ₄) 620 °C (H ₂)	-
C	500 mm – 600 mm	steigt mit zunehmendem H ₂ -Anteil	1.245 °C (CH ₄) 920 °C (H ₂)	-

Für die Brennkammerversuche sind für den Wasserstoffbetrieb Umbauten zur Flammenüberwachung nötig. Diese entfallen im Regelbetrieb aufgrund der hohen Innenraumtemperaturen in der Glaswanne über der Zündtemperatur des Gasgemisches. Eine Ionisationssonde für den reinen Wasserstoffbetrieb ist nicht geeignet, da der Ionisationsstrom in der H_2 -Flamme zu klein ist. Deshalb wurde auf ein optisches Verfahren zurückgegriffen. Für die Flammenüberwachung wurde eine UV-Sonde verwendet und in die SPS des Brennkamals integriert (siehe Position 4 bei Abbildung 24a). Dabei wird die emittierte Strahlung im UV-Bereich genutzt, um eine stabile Verbrennung zu detektieren. Im weiteren Verlauf des Projekts wurden jedoch auch andere Sicherheitskonzepte betrachtet. Da alle Brenner keine externe Zündung besitzen, musste außerdem ein Zündkonzept entwickelt werden. Hierzu wurde der Zündbrenner ZMI 16 der Firma Kromschröder (siehe Abbildung 24b) für den Anfahrprozess im Brennkanal integriert (Position 5 in Abbildung 24a). Auch der Zündprozess kann in einer regelbetriebenen Glaswanne entfallen, da diese im kontinuierlichen Betrieb ohne Unterbrechung läuft. Aufgrund dieser Umbauten traten Verzögerungen auf, die den Start der Untersuchungen um 3 Monate verschoben.

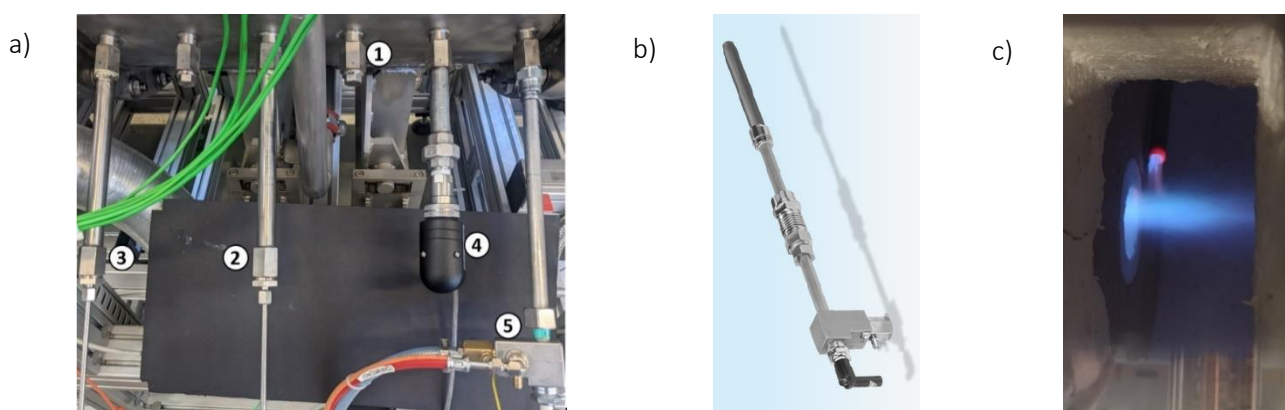


Abbildung 24: a) Aufbau des Modul A: seitliche Durchgangslöcher mit Verschluss (1), Thermoelement Typ S (2), (3), UV-Sonde (4) und Zündbrenner (5); b) Zündbrenner ZMI 16 (Quelle: Kromschröder), c) Anfahrprozess mit Zündbrenner (Quelle: TUBAF)

4.2.4 Ergebnisse Wasserstoffbeimischung für Glasschmelzbrenner

Ergebnisse für Brenner A

Zunächst wurde der Brenner A im Brennkanal untersucht und anschließend die Ergebnisse für diesen Brenner dargestellt. Um die Bildung der OH-Radikale genauer zu untersuchen, wurden die Radikalkonzentrationen in der Flamme mit einem Kamerasystem, bestehend aus CMOS-Kamera, Bildverstärker, UV-Objektiv und OH^* -Filter ($320\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$), vermessen. Da es nicht möglich ist, die gesamte Flamme mit einem einzigen Bild zu erfassen, wird die OH^* -Konzentration aus mehreren Bildern zusammengesetzt.

Abbildung 25a zeigt die zusammengesetzten Aufnahmen als Falschfarbenbilder für die verschiedenen Methan-Wasserstoff-Gemische im Oxy-Fuel-Betrieb. Die Intensität ist in Counts angegeben und stellt die aufgenommene Strahlungsintensität in diesem Wellenlängenbereich dar, welche über 100 Bilder pro 2 min gemittelt wurde. Die roten Bereiche zeigen hohe Radikalkonzentration und die blauen Bereiche niedrigere Konzentrationen auf. Es ist ein deutlicher Anstieg der OH-Radikalkonzentration mit der Zugabe von Wasserstoff zu erkennen. Weiterhin ist auch eine Verbreiterung der Flammenwurzel ab 75 Vol.-% Wasserstoff zu sehen. Eine Veränderung der Flammenlänge lässt sich in den Brennkanaluntersuchungen nicht zeigen. Zusätzlich ist eine Aufnahme im visuellen Wellenlängen Bereich in Abbildung 25b zu sehen.

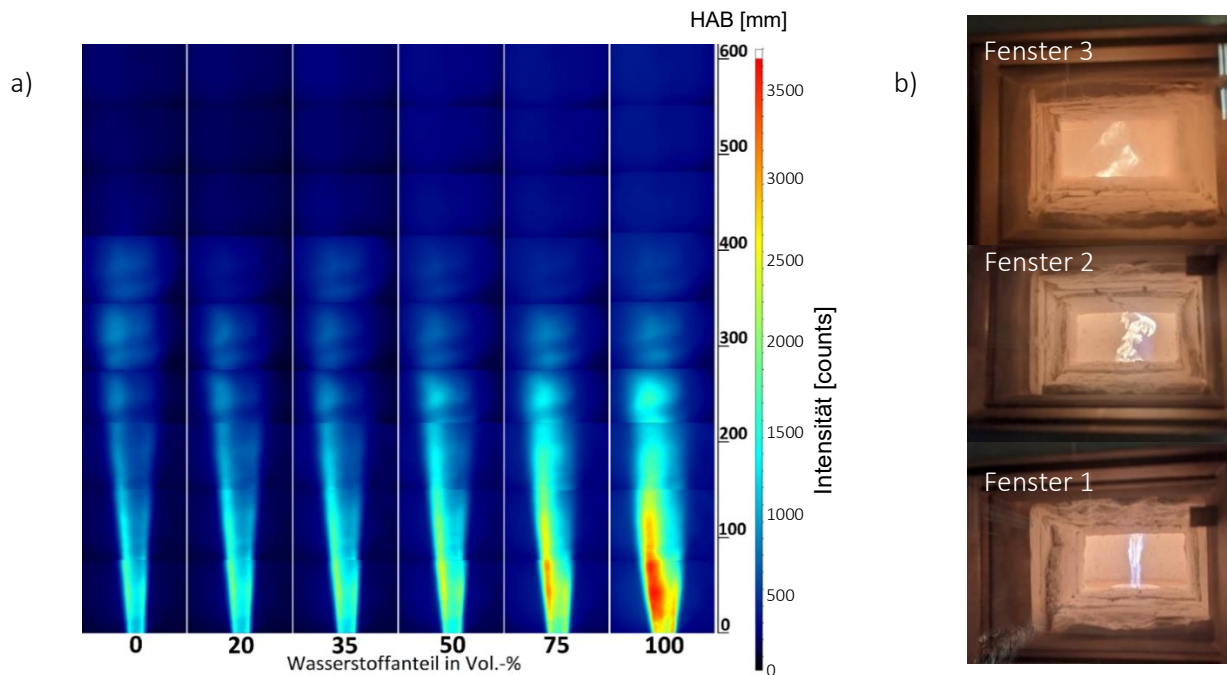


Abbildung 25: a) zusammengesetzte OH*-Aufnahmen des Brenners A bei 20 kW und $\lambda = 1,0$ im Brennkanal, b) Erdgas-Oxy-Fuel Flamme im Brennkanal an den Fenstern 1, 2, 3 im visuellen Bereich (Quelle: TUBAF)

In Abbildung 26 sind die relativen Konzentrationen der einzelnen Wasserstoffgehalte über der Position in der Flamme (HAB) aufgetragen. Werden die Positionen der maximalen Konzentration in der Flamme für den Methan- bzw. Wasserstoffbetrieb miteinander verglichen, zeigt sich, dass der Abstand zum Düsenaustritt geringfügig abnimmt. Aufgrund der höheren Brenngeschwindigkeit rückt die Flamme mit steigendem H_2 -Anteil an Brennerkopf heran. Die Positionsänderung ist jedoch nur sehr gering. Zur besseren Vergleichbarkeit der Konzentrationen wurden die Ergebnisse auf die maximale Intensität der H_2 - O_2 -Flamme normiert. Bei der Methan-Sauerstoff-Flamme nimmt die OH-Radikalkonzentration im Vergleich zum Wasserstoffbetrieb um 60 % ab. Die auftretenden Konzentrationsschwankungen sind auf die Übergänge an den Fenstern zurückzuführen.

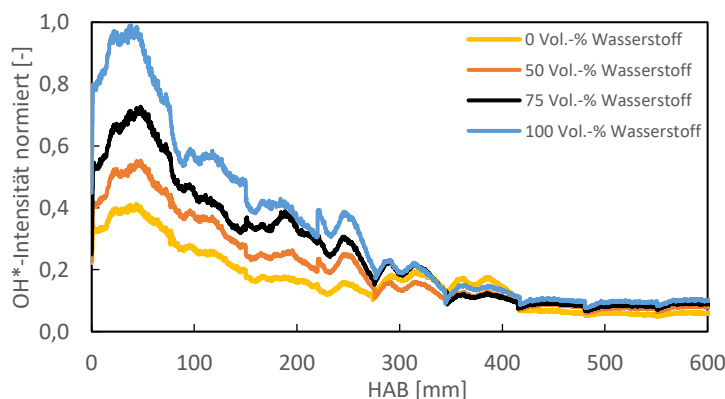


Abbildung 26:

normierte OH*-Konzentrationen über den Abstand zur Brennerdüse für Brenner A für eine Leistung von 20 kW und $\lambda = 1,0$ im Brennkanal (Quelle: TUBAF)

Im Brennkanal wurden invasive Temperaturmessungen mit einem Thermoelement Typ S in definierten Höhen und radialen Abständen zur Mittelachse durchgeführt. Die Ergebnisse der Temperaturmessung sind beispielhaft für die Brennerleistung des Brenners A von 20 kW und eine Luftzahl von 1,0 für die verschiedenen Wasserstoffbeimischungen in Abbildung 27 dargestellt. Die Messwertaufnahme ist auf die Messbereichsgrenzen des Thermoelementes Typ S (ca. 1.760 °C) beschränkt. Deshalb ist es nicht möglich, das gesamte Temperaturprofil aufzunehmen.

In der Abbildung 27a sind die radialen Temperaturprofile (R) der Oxy-Fuel-Flammen für die unterschiedlichen Wasserstoffbeimischungen bei HAB=40 cm aufgetragen. Die Temperaturen steigen in Richtung Brennkammermittellachse für alle Wasserstoffbeimischungen an. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Temperaturen im gleichen Abstand zur Mittelachse mit höherem Wasserstoffanteil im Brenngas ansteigen. Daher können die Temperaturen nur für die Methan-Sauerstoff Flamme mittels Thermoelements bis zur Mittelachse der Flamme aufgenommen werden. Für die hier dargestellten Ergebnisse wurde keine Strahlungskorrektur vorgenommen. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse sind in Abbildung 27b die Temperaturen über die Wasserstoffbeimischungen an einer definierten Position (HAB = 40 cm, R = 2,5 cm) im Brennkanal gezeigt. Die Wasserstoffbeimischung erhöht die Temperaturen gegenüber dem Methanbetrieb um ca. 200 K. Im Bereich zwischen 20 Vol.-% und 50 Vol.-% Wasserstoff treten kaum Temperaturänderungen auf. Bei den Temperaturmessungen wurde die Änderung der Flammenform nicht berücksichtigt, da sich in den UV-Aufnahmen keine deutlichen Änderungen nachweisen ließen. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Temperaturen mit steigendem Wasserstoffanteil in allen Fällen zunehmen. Die Temperaturdifferenz beträgt ca. 160 K.

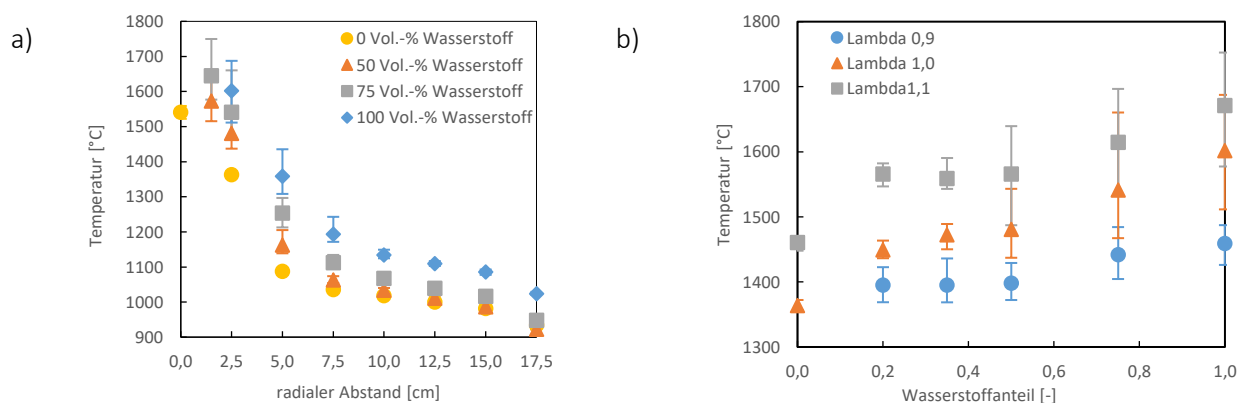


Abbildung 27: a) radialer Temperaturverlauf des Brenners A,
b) Temperaturänderung über verschiedene Brenngaszusammensetzungen bei HAB = 40 cm und einem radialen Abstand R = 2,5 cm zur Mittelachse für eine Leistung von 20 kW und $\lambda = 1,0$ (Quelle: TUBAF)

Des Weiteren wurden die Abgaswerte global erfasst. Da bei der Wasserstoff-Sauerstoff-Verbrennung ein hoher Anteil an Wasserdampf entsteht, der für die Abgasmessung auskondensiert werden muss, ist die Messung der Zusammensetzung des Restgasvolumenstroms herausfordernd. Ebenso erfolgt eine Kondensation im Abgastrakt des Brennkamers, infolgedessen ist der Systemdruck sehr niedrig. Dieser Aspekt ist auch bei einer Umrüstung von Wannenbestandsanlagen zu bedenken. Um einen Falschlufteintrag in das Abgasvolumen zu vermeiden, wurde die Brennkammer durch entsprechende Regeleinrichtungen im leichten Überdruck gefahren. Im Verlauf der Versuche wurde eine Routine für die Messung von H_2 - O_2 -Verbrennungsabgasen entwickelt. Der schematische Aufbau der Abgasmessung ist in Abbildung 22 aufgezeigt. Die Abgassonde für die Entnahme der Abgasprobe wird in das letzte Segment des Brennkamers eingebracht. Zunächst wird das heiße Abgas mit Stickstoff verdünnt und bereits geringfügig abgekühlt. Anschließend wird es weiter mit einem doppelwandigen Vorkühler abgekühlt, so dass der Wasserdampf auskondensiert. Das auskondensierte Wasser wird abgeführt und in einem Behälter aufgefangen. Eine Beimischung von N_2 zum Abgas ist bei der H_2 -Verbrennung notwendig, um den Mindestvolumenstrom einzuhalten und die typischen Messbereiche für NO und NO_2 der Gasanalysensysteme nicht zu überschreiten. Die Konzentration von NO, NO_2 , und O_2 im trockenen Abgas ist hier um ein Vielfaches höher, da CO_2 als Verdünnungskomponente fehlt. Anschließend wird das Gas im Multianalysesystem auf 4 °C abgekühlt. Somit wird die Restfeuchte weitestgehend entfernt, um Kondensation im Messsystem zu vermeiden. Im Analysesystem werden die Komponenten O_2 , CO_2 , CO, NO und NO_2 des Gases gemessen.

Für die Darstellung der Abgaskomponenten bei der Auswertung wird der beigemischte Stickstoff herausgerechnet. Die im Folgenden dargestellten Konzentrationen stellen die Zusammensetzung des trockenen Abgases dar.

In Abbildung 28a sind die Konzentrationen der Abgaskomponente der Oxy-Fuel-Flammen für die unterschiedlichen Wasserstoffbeimischungen bei einer Luftzahl von $\lambda=1,0$ aufgetragen. Die Temperaturen im Brennraum steigen mit zunehmender Wasserstoffbeimischungen an. Es sind die Konzentrationen für CO_2 , O_2 und NO_x aufgezeigt. CO_2 bildet für alle Gemische mit einem Erdgas-Anteil die Hauptkomponente im Abgas. Es treten kleinere Schwankungen für diese Messungen auf. Für den reinen Wasserstoffbetrieb werden keine CO_2 -Konzentrationen, aufgrund des Wegfalls der C-Atome im Brenngas, erfasst. Für die Wasserstoff-Sauerstoff-Verbrennung wird ca. 91 Vol.-% Restsauerstoff im Abgas bestimmt. In dem Fall bildet Sauerstoff die Hauptkomponente des trockenen Abgases. Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid wird in der Abbildung zu NO_x zusammengefasst. Aus der Darstellung ist zu erkennen, dass mit steigendem Wasserstoffanteil die NO_x -Konzentration erwartungsgemäß ansteigt.

Um jedoch eine sinnvolle Bewertung der NO_x -Emissionen vornehmen zu können, sollen die NO_x -Emissionen auf eine Größe bezogen werden, die eine Abhängigkeit von der Abgaszusammensetzung vermeidet. Dazu wurden die Emissionen auf den Energieinhalt des eingesetzten Brenngases bezogen, wie es bereits bei Stromerzeugungsanlage üblich ist.

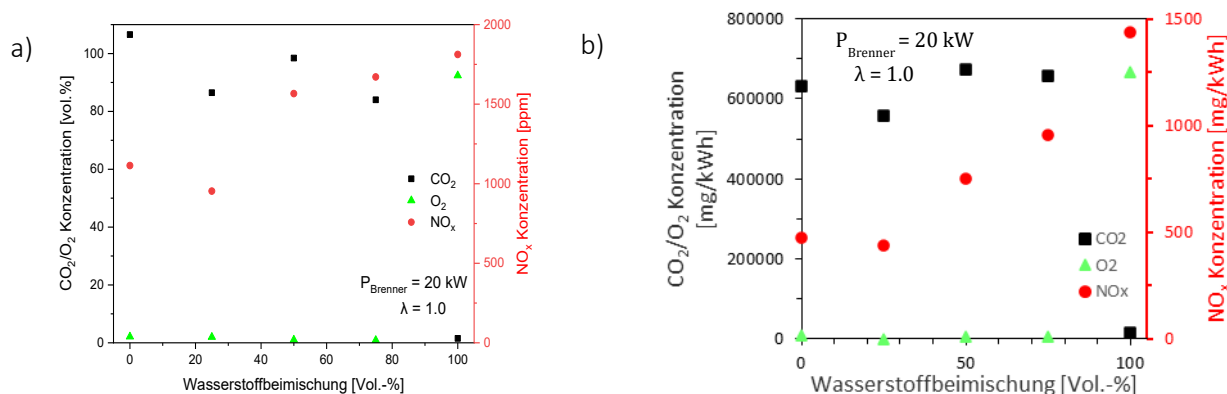


Abbildung 28: Abgaskomponente des Brenners A bei verschiedenen Brenngaszusammensetzungen bei einer Brennerleistung von 20 kW vergleichend für zwei unterschiedliche Bezugsgrößen,
a) Komponentenvolumen bezogen auf trockenes Abgasvolumen,
b) Komponentenmasse bezogen auf Brennstoffenergie (Quelle: TUBAF)

In der Abbildung 28b sind die Abgaswerte in mg/kWh dargestellt. Es zeigt sich, dass die NO_x -Werte vergleichbare Werte annehmen wie bei der Erdgasverbrennung. Das Maximum wird bei der Wasserstoff-Verbrennung mit ca. 1,4 g/kWh erreicht. Die höchsten Abgaskonzentrationen erreicht erwartungsgemäß Sauerstoff für diesen Betriebszustand mit 670 g/kWh. Bei der nahstöchiometrischen Verbrennung machen sich hier kleinste Fehler bei der Sauerstoffverhältniseinstellung bemerkbar. Die CO_2 -Werte nehmen bei Anwesenheit von Erdgas im Brenngas erwartungsgemäß die höchsten Werte zwischen 560 - 670 g/kWh an. In diesem Bereich sind Sauerstoff und Stickstoff vernachlässigbar.

Für die Beurteilung des Brenners ist die NO_x -Emission mit dem Abgas entscheidend. Bei den durchgeführten Messungen an der TUBAF wurde mit Sauerstoff der Reinheit 3,5, was eine Reinheit von 99,95 % O_2 bedeutet, gearbeitet. Somit befindet sich ein geringer Anteil an Stickstoff im System (maßgeblich durch Falschlufteinträge bzw. Undichtigkeiten), was nicht den realen Bedingungen entspricht. In realen Glasschmelzanlagen ist mit einem deutlich höheren Anteil an Stickstoff im Oxidationsmittel zu rechnen. Ebenfalls kann ein Falschlufteintrag an

einer Glasschmelzwanne nicht vermieden werden. Darüber gelangt ebenfalls Stickstoff in das Verbrennungssystem. Um die Auswirkung auf die NO_x -Konzentrationen abschätzen zu können, wurde dem Sauerstoff gezielt eine kleine Menge an Stickstoff beigemischt. Es wurden verschiedene Stickstoffbeimischungen (2,5 Vol.-%; 4,5 Vol.-% und 7,5 Vol.-%) betrachtet und in Abbildung 29a dargestellt. Es kann ein klarer Trend aus den Versuchen mit Stickstoffbeimischung aufgezeigt werden. So werden mit zunehmendem Stickstoffanteil im Oxidationsmittel erhöhte NO_x -Werte gemessen. Es lässt sich ebenfalls erkennen, dass mit steigendem Wasserstoffanteil im Brenngas die NO_x -Werte deutlich ansteigen. Somit lässt sich sagen, dass die Qualität des Sauerstoffes eine entscheidende Rolle für die Bildung der Stickoxide spielt. Abbildung 29b zeigt ebenfalls die gemessenen Abgaswerte in mg/kWh. Im Trend der Messungen wird deutlich, dass die NO_x -Bildung exponentiell mit dem N_2 -Anteil im Oxidator steigt.

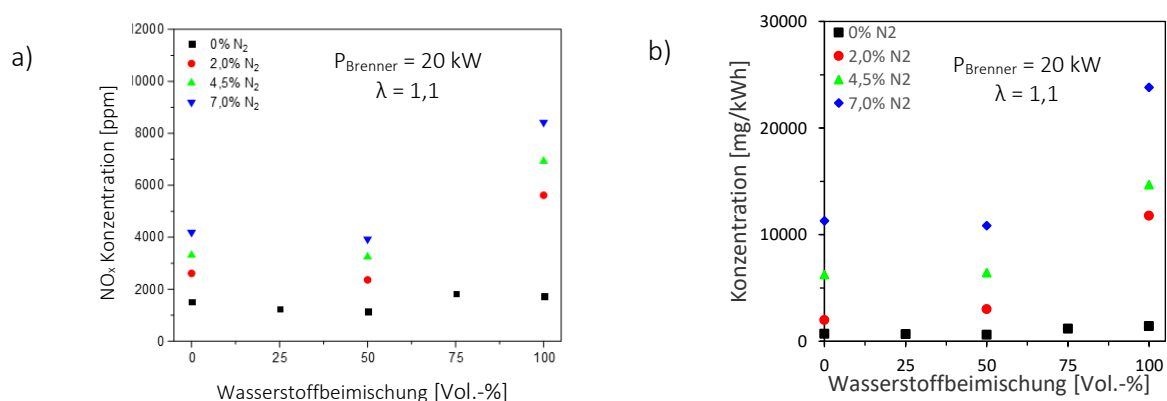


Abbildung 29: Abgaskomponente des Brenners A mit Stickstoffbeimischung bei verschiedenen Brenngaszusammensetzungen bei einer Brennerleistung von 20 kW vergleichend für unterschiedliche Bezugssysteme

a) Konzentration im trockenen Abgas,

b) Komponentenmasse bezogen auf Brennstoffenergie (Quelle: TUBAF)

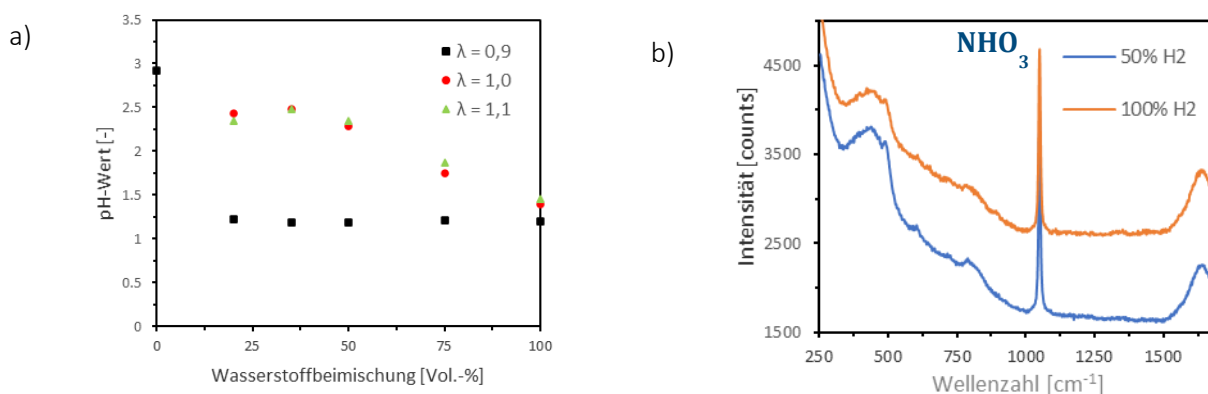


Abbildung 30: a) pH-Wert des aufgefangenen Kondensats aus dem Abgasstrom des Brenners A,

b) Ergebnisse der Raman-Spektroskopie des Kondensats der 50 und 100 Vol.-% Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme des Brenners A im Brennkanaal (Quelle: TUBAF)

Zusätzlich wurden die pH-Werte im Kondensat in Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil aufgenommen. Teilweise konnte nur eine sehr geringe Menge Wasserdampf auskondensiert werden, was die Bestimmung des pH-Werts erschwert bzw. nicht in allen Messungen möglich macht. In Abbildung 30a sind die pH-Werte des Kondensats für die verschiedenen Wasserstoffbeimischungen aufgezeigt. Für brennstoffreiche Gemische (Stöchiometriefaktor $\lambda = 0,9$) stellen sich Werte von ca. 1,3 ein. Eine Ausnahme bildet der Erdgas-Sauerstoff-Betrieb. In diesem Fall wird ein pH-Wert von 2,9 gemessen. Für stöchiometrische und überstöchiometrische Gemische liegt der pH-Wert etwas höher bei ca. 2,3 und fällt mit steigender Wasserstoffbeimischung auf 1,45

ab. Um die Ursache dieses niedrigen pH-Wertes zu finden, wurde eine Raman-Spektroskopie durchgeführt. Das Kondensat wurde mit einem Laser der Wellenlänge von 532 nm angeregt. Das aufgenommene Spektrum ist in der Abbildung 30b dargestellt. Bei einer Wellenzahl von 1.048 cm^{-1} kann ein klarer Peak detektiert werden. Dieses deutet auf die Anwesenheit von Salpetersäure hin und damit auf gelöste Stickoxidanteile.

Ergebnisse für Brenner B

Der Brenner B besitzt die Option über ein Ventil im Oxidationsmittelzugang, einen Teil des Sauerstoffs vor der eigentlichen Reaktionszone der Flamme beizumischen, daraus ergibt sich eine gestufte Verbrennung. Im Folgenden wird der Brenner als teilvorgemischt bezeichnet. Die Ergebnisse des Brenners im teilvorgemischten Betrieb werden im Folgendem auf der linken Seite und die Ergebnisse des nicht vorgemischten Betriebs auf der rechten Seite der Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt. Zunächst wurden die Brenner im Freibrand untersucht, um ein grundlegendes Verständnis der Flammenausprägung zu erhalten. Die Flamme kann für beide Betriebsarten mit Wasserstoff betrieben werden.

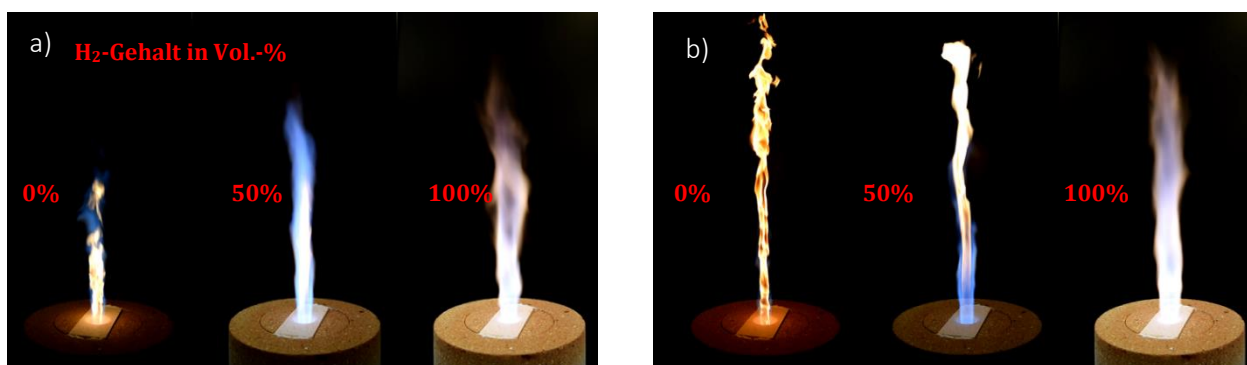


Abbildung 31: Oxy-Fuel-Flamme für unterschiedliche H_2 -Gehalte im Brenngas (Vol.-%) im Freibrand im visuellen Bereich bei 20 kW und $\lambda = 1,0$ für
a) die teilvorgemischte Flamme und b) für die nicht vorgemischte Flamme (Quelle: TUBAF)

Es zeigt sich für den teilvorgemischten Betrieb, dass die Länge der Flamme mit steigendem Wasserstoffgehalt im Brenngas zunimmt. Zusätzlich zeigt sich die Änderung der Flammenfarbe und -form. Diese Änderungen sind ebenfalls für die nicht vorgemischte Flamme beobachten worden, lediglich die Flammenlänge verändert in dieser Betriebsart nur geringfügig.

Nachfolgend soll die OH-Radikalverteilung im UV-Spektrum ausgewertet werden. Sie stellt im Gegensatz zum visuellen Spektralbereich die Lage des höchsten Reaktionsumsatzes dar. Abbildung 32 zeigt die OH-Radikalverteilung als Falschfarbenbilder für die verschiedenen Erdgas-/Wasserstoff-Gemische im Oxy-Fuel-Betrieb, welche über 100 Bilder gemittelt wurden. Die Strahlungsintensität wird in Counts angegeben und ist proportional zur Konzentration der OH-Radikale. Die roten Bereiche zeigen hohe Konzentrationen und die blauen Bereiche niedrige.

Es ist ein deutlicher Anstieg der OH^* -Konzentration mit der Zugabe von Wasserstoff zu erkennen. Weiterhin ist auch die Verbreiterung der Flammenwurzel, welche sich bereits in den Freibrandversuchen zeigt, ab 75 Vol.-% Wasserstoff deutlich zu sehen. Eine Veränderung der Flammenlänge lässt sich in den Brennkanaluntersuchungen nur für die teilvorgemischten Flammen belegen. Für diese Betriebsart lässt sich eine Zunahme der Flammenlänge mit der Zugabe von Wasserstoff nachweisen.

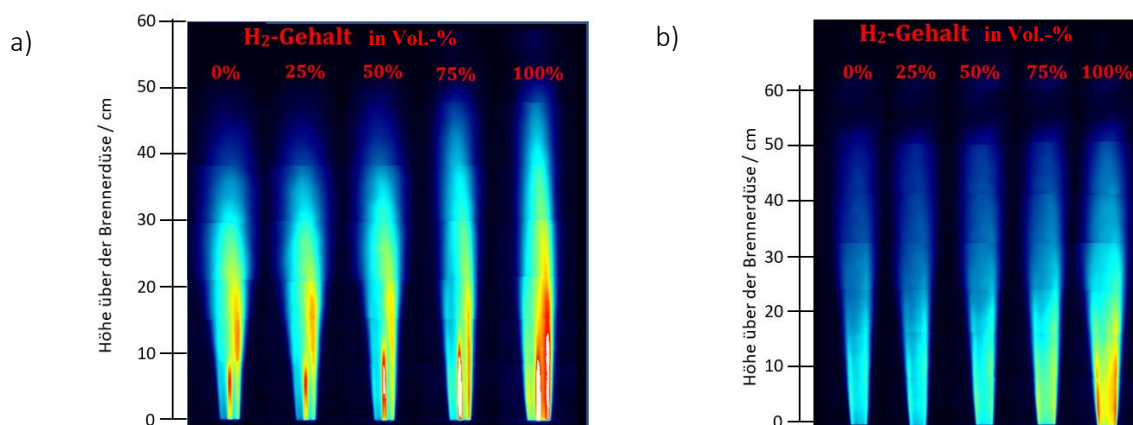


Abbildung 32: Zusammengesetzte OH*-Aufnahmen des Brenners B für unterschiedliche H₂-Gehalte im Brenngas (Vol.-%) bei 20 kW und $\lambda = 1,0$ im Brennkanal für
a) die teilvorgemischte Flamme und b) die nicht vorgemischte Flamme (Quelle: TUBAF)

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse sind in Abbildung 33 die Temperaturen über die Wasserstoffbeimischungen an einer definierten Position (Höhe über Brennermund HAB = 40 cm, Abstand zur Brennerachse R = 2,5 cm) dargestellt. Allgemein lässt sich feststellen, dass für alle Brenngasgemische die Temperaturen der teilvorgemischten Flamme an dieser Position im Brennkanal höher sind. Die Wasserstoffbeimischung verändert die Temperaturen gegenüber dem Erdgasbetrieb kaum. Für die nicht vorgemischte Flamme lässt sich dagegen eine Temperaturabnahme bei der Zugabe von Wasserstoff beobachten. Bei den Temperaturmessungen wurde die Änderung der Flammenform nicht berücksichtigt. Die Änderung des Sauerstoffanteils weist auf keinen eindeutigen Trend hin.

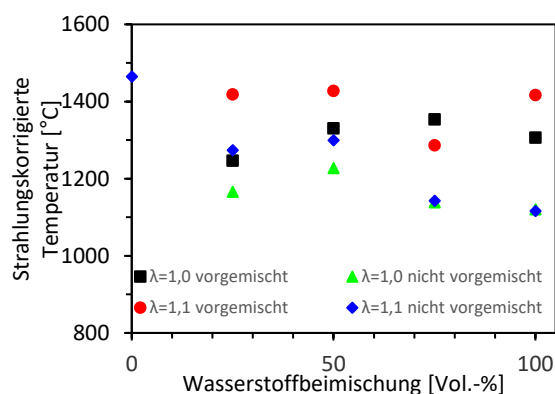


Abbildung 33:

strahlungskorrigierte Temperaturen für verschiedene Brenngaszusammensetzungen bei HAB = 40 cm und einem radialen Abstand R = 12,5 cm zur Mittelachse (Quelle: TUBAF)

Ergebnisse für Brenner C

Abbildung 34 zeigt die zusammengesetzten Chemilumineszenz-Aufnahmen als Falschfarbenbilder für die verschiedenen Erdgas-Wasserstoff-Gemische im Oxy-Fuel-Betrieb. Die Intensität ist in Counts angegeben und stellt die Anzahl der aufgenommenen Strahlungsintensitäten in diesem Wellenlängenbereich dar, welche über 200 Bilder und über einen Zeitraum von 20 s gemittelt wurden. Die roten Bereiche zeigen hohe Radikalkonzentration und die blauen Bereiche niedrigere Konzentrationen. Es ist ein Anstieg der OH-Radikalkonzentration mit der Zugabe von Wasserstoff zu erkennen. Weiterhin ist auch eine deutliche Verbreiterung der Flammenwurzel ab 75 Vol.-% Wasserstoff in Erdgas deutlich zu sehen. Eine geringfügige Veränderung der Flammenlänge lässt sich in den Brennkanaluntersuchungen zeigen. So nimmt die Länge mit der Zugabe von Wasserstoff zum Erdgas von ca. 60 cm (Erdgas) auf 38 cm (Wasserstoff) ab.

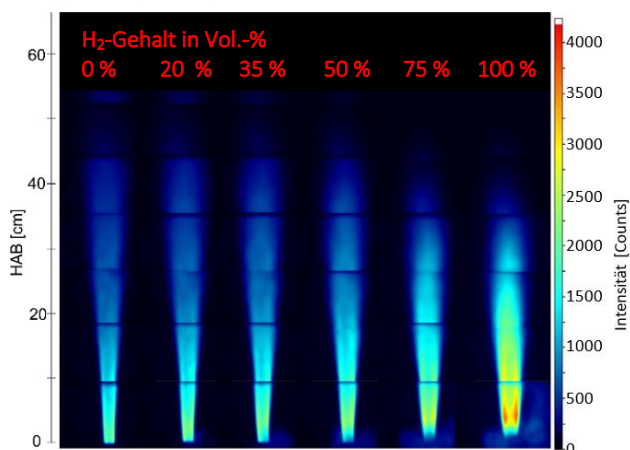


Abbildung 34:

OH*-Chemilumineszenz-Aufnahmen des Brenners C bei 20 kW und $\lambda = 1,0$ im Brennkanal
(Quelle: TUBAF)

Im Brennkanal wurden ebenfalls invasive Messungen der Temperatur mit einem Thermoelement Typ S in definierten axialen Abständen zur Brennerdüse (HAB) und radialen Abständen zur Mittelachse ($R = 0$ cm in Abbildung 35) durchgeführt. Die Ergebnisse der Temperaturmessung sind für eine Brennerleistung von 20 kW und für verschiedene Wasserstoffbeimischungen in Abbildung 35a dargestellt. Die Messwertaufnahme ist auf die Betriebsgrenzen des Thermoelementes Typ S (ca. 1.760 °C) beschränkt. In den nachfolgenden Temperaturmessungen sind die Temperaturen strahlungskorrigiert dargestellt. Aufgrund der Messbereichsbeschränkung des Thermoelementes ist es nicht möglich, das gesamte Temperaturprofil invasiv aufzunehmen. Des Weiteren wurde die Längenänderung der Flamme bei unterschiedlichen Beimischungen von Wasserstoff zum Erdgas in der Temperatureauswertung nicht berücksichtigt. Infolge der Beimischung von H_2 verringert sich die Länge der Flamme, und die Temperaturen werden in einem größeren Abstand zu den festen Messpositionen und der Flammenspitze erfasst.

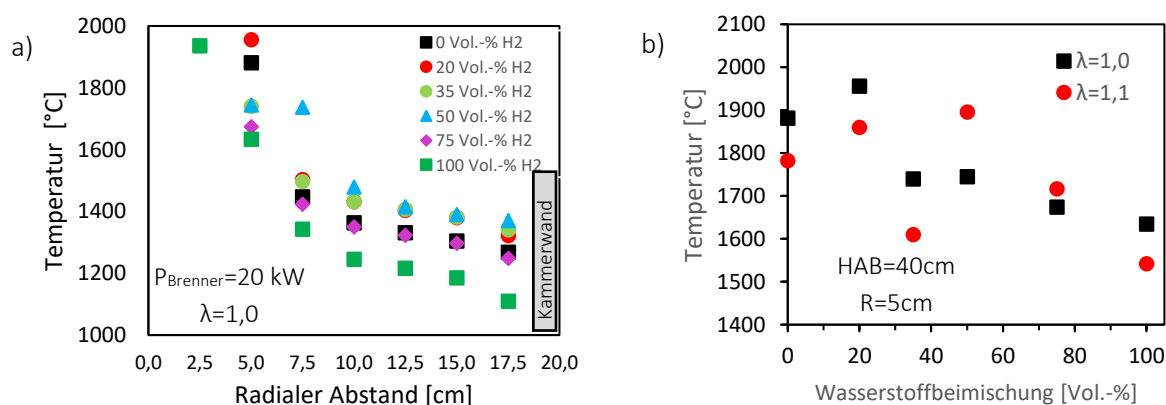


Abbildung 35: a) radialer Temperaturverlauf des Brenners C,

b) Temperaturänderung über verschiedene Brenngaszusammensetzungen bei HAB = 41 cm und einem radialen Abstand $R = 5$ cm zur Mittelachse (Quelle: TUBAF)

In Abbildung 35a sind die radialen Temperaturprofile der Oxy-Fuel Flammen für die unterschiedlichen Wasserstoffbeimischungen bei HAB = 41 cm aufgetragen. Die Temperaturen steigen in Richtung Brennkammertmittelachse für alle Wasserstoffbeimischungen an. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Temperaturen im gleichen Abstand zur Mittelachse mit höherem Wasserstoffanteil im Brenngas absinken. Dieser Effekt entsteht durch die Längenänderung der Flamme. Wie bereits aus den OH*-Aufnahmen erkennbar ist, nehmen die Längen der Flamme mit zunehmenden Wasserstoffanteil ab, die Temperaturmessung bleibt jedoch an derselben Position. Somit wird in der Flamme an unterschiedlichen Positionen relativ zur Flammenspitze gemessen,

wodurch die niedrigeren Temperaturen gemessen werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse sind in Abbildung 35b die Temperaturen über die Wasserstoffbeimischungen an einer definierten Position (HAB = 41 cm, R = 5 cm) im Brennkanal gezeigt. Die Wasserstoffbeimischung verringert die Temperaturen gegenüber dem Erdgasbetrieb um ca. 200 K. Für 20 Vol.-% Wasserstoffbeimischung nehmen die Temperatur für $\lambda=1,0$ leicht zu. Anschließend nehmen die Temperaturen mit steigendem Wasserstoffanteil weiter ab. Bei den Temperaturmessungen wurde die Änderung der Flammenform nicht berücksichtigt. Weiterhin sind keine klaren Temperaturänderungen mit steigendem Sauerstoffanteil ($\lambda = 1.1$) zuerkennen (siehe Abbildung 35b).

In der Abbildung 36a sind die Konzentrationen der Abgaskomponente der Oxy-Fuel-Flammen für die unterschiedlichen Wasserstoffbeimischungen bei einer Luftzahl von $\lambda = 1,0$ aufgetragen. In der Abbildung sind die Konzentrationen für CO_2 , O_2 und NO_x aufgezeigt. Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid wird in der Abbildung zu NO_x zusammengefasst. CO_2 bildet für alle Gemische mit einem Erdgas-Anteil die Hauptkomponente im Abgas, neben dem Auskondensierten Wasserdampf. Die CO_2 -Werte steigen im trockenen Abgas bis 75 Vol.-% H_2 an. Für den reinen Wasserstoffbetrieb werden keine CO_2 -Konzentrationen, aufgrund des Wegfalls der C-Atome im Brenngas, erfasst. Für die Wasserstoff-Sauerstoff-Verbrennung wird aus den Messungen ca. 55 % Restsauerstoff im Abgas bestimmt. In dem Fall bildet Sauerstoff die Hauptkomponente des trockenen Abgases. Der hohe Sauerstoffanteil deutet in dem Fall auf eine ungenaue Einstellung des Sauerstoffverhältnisses hin. Die exakte Einstellung der Sauerstoffverhältnisses bei $\lambda = 1,0$ kann schon bei geringen Fehlern einen Wechsel zwischen oxidischen und reduzierenden Verhältnissen hervorrufen. Mit dem höheren Sauerstoffanteil werden erwartungsgemäß auch hohe NO_x -Werte ermittelt. Aus der Darstellung ist zu erkennen, dass mit steigendem Wasserstoffanteil die NO_x -Konzentration erwartungsgemäß ansteigt.

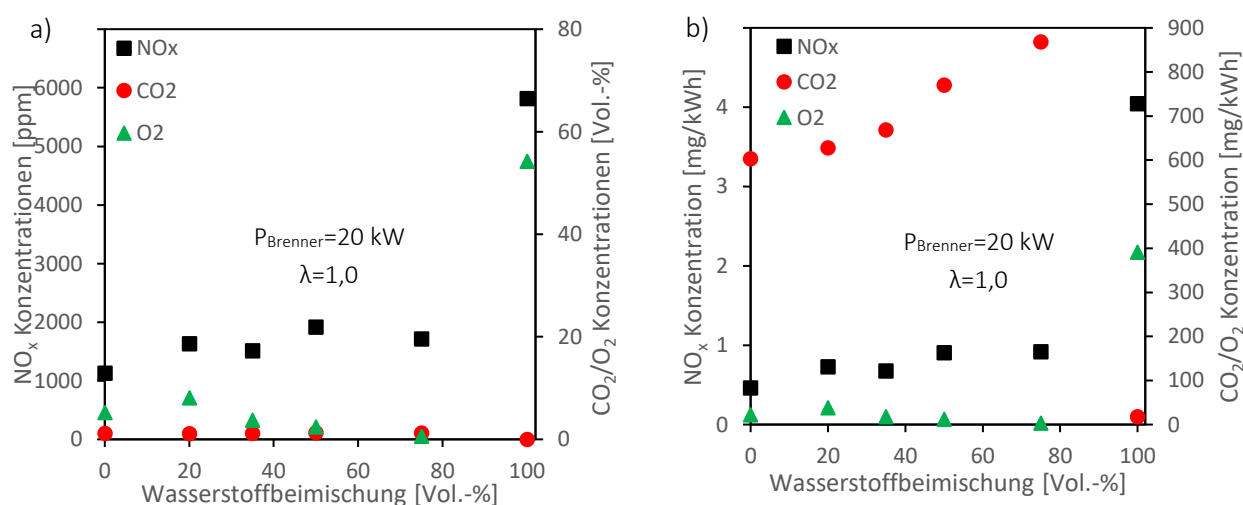


Abbildung 36: Abgaskomponente des Brenners C bei verschiedenen Brenngaszusammensetzungen bei einer Brennerleistung von 20 kW vergleichend für zwei unterschiedliche Bezugsgrößen,
a) Komponentenvolumen bezogen auf trockenes Abgasvolumen,
b) Komponentenmasse bezogen auf Brennstoffenergie (Quelle: TUBAF)

Für die Beurteilung der Brennersysteme ist die NO_x -Emission im Abgas entscheidend. Bei den durchgeführten Messungen an der TUBAF wurde mit Sauerstoff der Reinheit 3,5 gearbeitet. Somit befindet sich nur ein geringer Anteil an Stickstoff im System, was nicht den realen Bedingungen entspricht. In realen Glasschmelzanlagen liegt ein deutlich höherer Anteil an Stickstoff im Oxidationsmittel vor. Ebenfalls kann ein Falschlufteintrag an einer Glasschmelzwanne nicht vollständig vermieden werden. Somit gelangt ebenfalls eine unbekannte Menge Stickstoff in das Verbrennungssystem und den Hochtemperaturbereich. Um die Auswirkung auf die NO_x -Konzentrationen abschätzen zu können, wurde dem Sauerstoff gezielt eine kleine Menge an Stickstoff

beigemischt. Es wurden zwei verschiedene Stickstoffbeimischungen (2,5 Vol.-% und 4,5 Vol.-%) betrachtet und in Abbildung 37a dargestellt. Es kann ein klarer Trend aus den Versuchen mit Stickstoffbeimischung aufgezeigt werden. So werden mit zunehmendem Stickstoffanteil im Oxidator erhöhte NO_x -Werte gemessen. Es lässt sich ebenfalls erkennen, dass mit steigendem Wasserstoffanteil im Brenngas die NO_x -Werte deutlich ansteigen. Somit lässt sich sagen, dass die Qualität des Sauerstoffes eine entscheidende Rolle für die Bildung der Stickoxide spielt. Abbildung 37b zeigt die gemessenen Abgaswerte in mg/kWh. Im Trend der Messungen wird ebenfalls deutlich, dass die NO_x -Bildung mit dem zunehmenden N_2 -Anteil im Oxidator steigt.

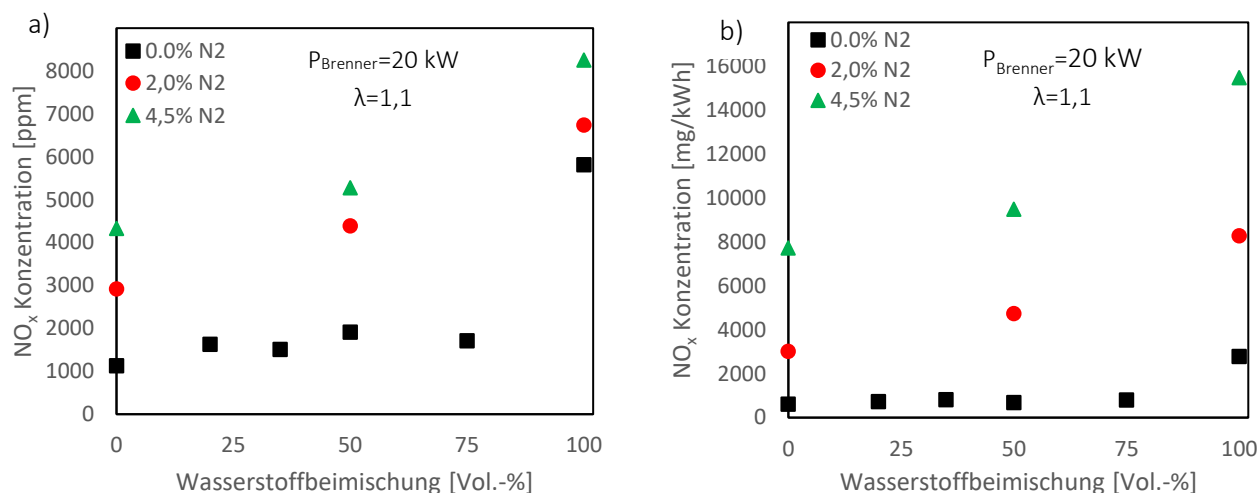


Abbildung 37: Abgaskomponente des Brenners C mit N_2 -Beimischung bei verschiedenen Brenngaszusammensetzungen bei einer Brennerleistung von 20 kW vergleichend für unterschiedliche Bezugssysteme

a) Konzentration im trockenen Abgas,

b) Komponentenmasse bezogen auf Brennstoffenergie (Quelle: TUBAF)

4.2.5 Zusammenfassung

Abschließend lässt sich sagen, dass eine Umstellung von Erdgas auf Wasserstoff bei allen Oxy-Fuel-Brennern ohne konstruktive Anpassungen möglich war. Die Flammenform verändert sich bei dem Brenngaswechsel nur geringfügig. Die Flammen besitzen die gleiche Länge und sind mit steigender Wasserstoffbeimischung an der Brennerwurzel etwas breiter als die Erdgasflamme. Auch die Temperatur verändert sich mit größerem Abstand zur Flammenachse nur geringfügig. Für den Glasschmelzprozess wäre daher keine größeren Anpassungen erforderlich. Die Abgasuntersuchungen ergaben wie erwartet, dass sich die CO_2 Emissionen erst bei hohen Wasserstoffanteilen signifikant reduzieren lassen. Die NO_x Emissionen steigen mit der Wasserstoffbeimischung im trockenen Abgas an.

Bei reinem Wasserstoff bzw. hohen Wasserstoffanteilen entsteht jedoch ein hoher Anteil an Wasserdampf im Abgas. Dieser muss bei üblichen Gasanalysatoren zur Messung kondensiert werden, anschließend werden die verbleibenden Gase gemessen. Dies führt zu sehr hohen NO_x Emissionen und zu einer deutlichen Verringerung der Abgasmenge. Dazu sind spezifische Abgasprobenahmesysteme erforderlich. Grundsätzlich ist eine Verdünnung durch ein inertes Gas (z.B. N_2) möglich. Das führt jedoch zu zusätzlichen Fehlerquellen. Für zukünftige Messungen wäre eine Heißgasmessung ohne Kondensation empfehlenswert.

Bisherige Grenzwerte in industriellen Prozessen werden üblicherweise auf das trockene Abgasvolumen bezogen. Insbesondere bei der Oxy-Fuel-Verbrennung und bei Wasserstoff wird damit eine Komponente mit einem sehr hohen Anteil (H_2O) unberücksichtigt, was zu scheinbar extrem hohen Emissionen führt. Für eine vergleichbare Bewertung des Abgases der Wasserstoff-Sauerstoff-Verbrennung gegenüber Kohlenstoff-basierten

Brennstoffen sollten die NO_x-Emissionen auf den spezifischen Energieinhalt des Brennstoffs bezogen werden. Ein ähnliches Vorgehen wird im Prinzip bei motorischen Verbrennungskraftmaschinen bereits angewendet.

4.3 Untersuchungen zu H₂-Oxy-Brennern in der Leistungsklasse 500 kW (GWI)

4.3.1 Versuchsaufbau

Die Brennerversuche wurden an dem GWI-Versuchsofen Nr. 2 durchgeführt. Hierbei handelt es sich um einen modular aufgebauten Kammerofen mit einer Auskleidung aus Feuerfestbeton. Anhand von Abbildung 38 und Abbildung 39 wird das Funktionsprinzip der Anlage deutlich.

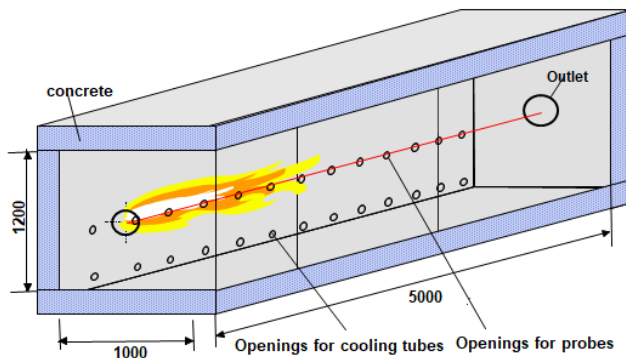


Abbildung 38:
Funktionsprinzip Versuchsofen 2
(Quelle: GWI)

Der Ofen besitzt eine Gesamtlänge von 5 m bei einem lichten Querschnitt von 1 m x 1,2 m. Die Brenner wurden bei allen Versuchen stirnseitig montiert, so dass eine Feuerung in den freien Ofenraum gewährleistet war.

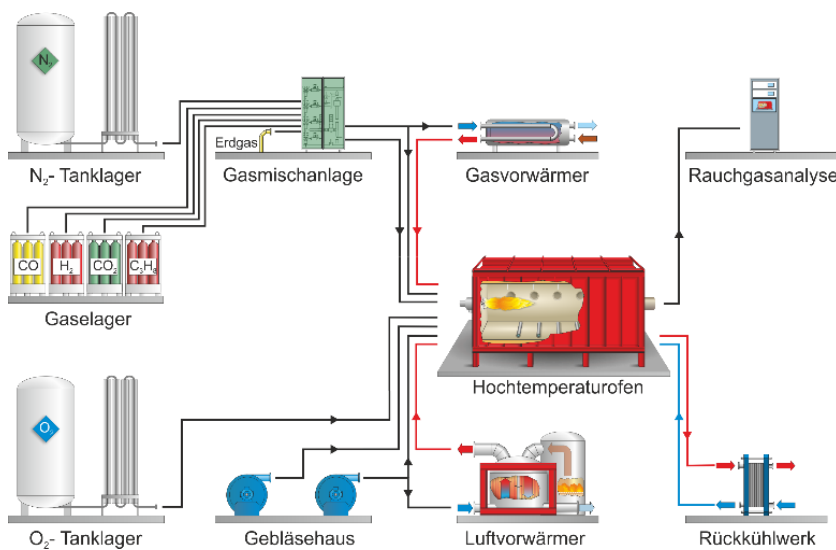


Abbildung 39:
Versuchsofen 2 mit Infrastruktur
(Quelle: GWI)

In der Mittelebene des Ofens sind an der rechten Ofenwand diverse Zugangsöffnungen vorgesehen, die einen direkten Zugang zur Brennkammer während des Betriebes ermöglichen. Diese werden verwendet, um sogenannte Feldmessungen durchzuführen. Dabei wird durch die Öffnungen ein wassergekühltes Absaugpyrometer in den Ofenraum eingebracht, mittels dessen eine Abgas- und Temperaturmessung erfolgt. Das Absaugpyrometer wird dann in einem festen Raster verschoben, wobei jeweils ein Messdatensatz aufgezeichnet wird. Anhand der ermittelten Daten kann mittels eines Computerprogramms ein Konturplot erstellt werden, der einen Vergleich mit Ergebnissen numerischer Simulationen erlaubt. Außerdem können mehrere Sichtfenster an der rechten Ofenwand geöffnet werden, welche die Anwendung optischer Verfahren zur Sichtbarmachung

und Vermessung von Brennerflammen erlauben. Abbildung 40 zeigt beispielhaft einen Konturplot für den Parameter „O₂-Konzentration“ mit dem zugrundeliegenden Messpunktraster und der dazugehörigen Skala.

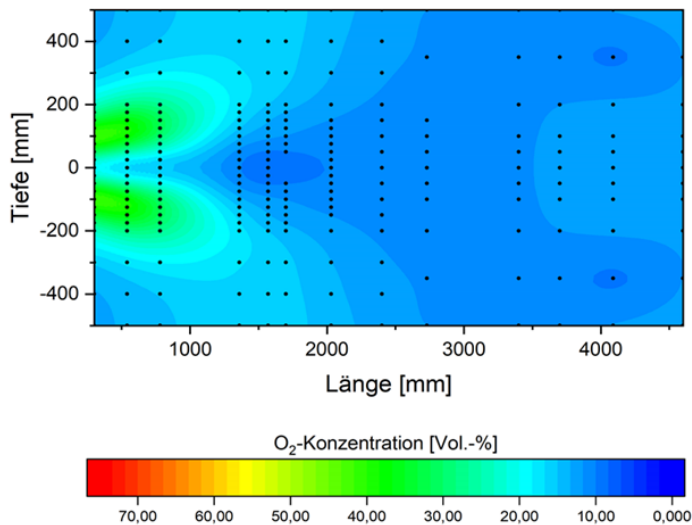


Abbildung 40:

Beispielkonturplot für den Parameter O₂
(Quelle: GWI)

Für die Herstellung und Dosierung der Brenngasgemische kam eine vom GWI selbst erstellte Gasmischeinrichtung zur Anwendung. Diese basiert auf mehreren thermischen Massendurchflussreglern (MFC) und gewährleistet das simultane Dosieren von bis zu sechs verschiedenen Gasen, die aus Flaschenbündeln, Tankanlagen und dem öffentlichen Erdgasnetz entnommen werden können. Zur Bereitstellung der Erdgas-/H₂-Gemische wurde ausschließlich Erdgas und Wasserstoff der Qualität 3.5 verwendet. Zur Sauerstoffversorgung wurde ebenfalls eine Dosiereinrichtung mit MFC verwendet, der verfügbare Sauerstoff entspricht hinsichtlich der Reinheit medizinischer Qualität.

Brennertechnik

Bei den verwendeten Brennern handelt es sich um Standard-Industriebrenner, die ursprünglich für die Verwendung von Erdgas entwickelt wurden. Die Strömungsquerschnitte, beziehungsweise die Bedüsung wurden durch die Hersteller an den Versuchszweck (Betrieb mit Erdgas/H₂-Gemischen und H₂) angepasst. Allen Brennern gemeinsam ist das grundsätzliche Funktionsprinzip, bei dem der Oxidator und das Brenngas getrennt im Gleichstrom zugeführt werden und sich eine Flamme erst nach der Brennermündung ausbildet (Diffusionsbrenner). Abbildung 41 verdeutlicht den schematischen Aufbau dieses Brennertyps.

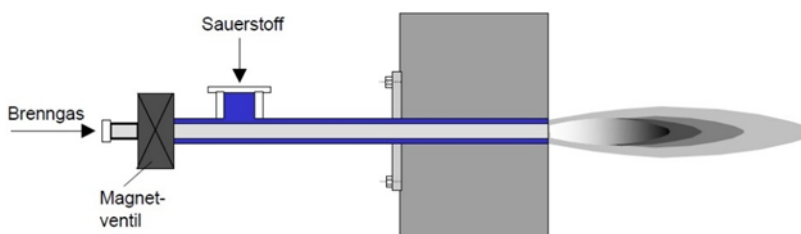


Abbildung 41:

Schematischer Aufbau der verwendeten Brenner
(Quelle: GWI)

Dabei ist zu beachten, dass die einzelnen Brenner teilweise über mehr als einen Anschluss für die Zuführung von Brenngas oder Oxidator verfügen. Außerdem ist für die Montage an dem Versuchsofen jeweils ein individueller Brennerstein erforderlich, der ebenfalls durch die Hersteller bereitgestellt wurde. Der Leistungsbereich liegt bei 300 bis 400 kW, wobei vereinzelt auch Betriebspunkte mit einer geringeren Brennerleistung untersucht wurden. Im Rahmen des Projekts konnten insgesamt fünf verschiedene Brenner vermessen werden.

Versuchsplan

Vor Beginn der experimentellen Untersuchungen mit den Oxy-Fuel Industriebrennern wurde zunächst ein Versuchsplan erstellt. Maßgeblich war hierbei die Abbildung der verschiedenen Betriebsszenarien sowie der Betrieb mit 100 Vol.-% H₂. Auf dieser Grundlage erfolgte die Definition der nachfolgend aufgeführten Betriebspunkte.

Tabelle 5: Versuchsplan Oxy-Fuel Brenner (Quelle: GWI)

Nr.	Art	H ₂ -Anteil / Vol.-%	Luftzahl
1	Feldmessung	0	1,1
2	Kaminmessung	30	1,1
3	Feldmessung	100	1,1
4	Kaminmessung	100	1,05
5	Kaminmessung	100	1,05
6	Kaminmessung	100	1,1

Aufgrund des schwer abschätzbaren Zeitbedarfs für die Abarbeitung des Messprogramms, wurden die Messungen 1 bis 3 als obligatorisch betrachtet und die verbleibenden Betriebspunkte als optional. Bei allen Betriebspunkten sollte eine Ofenraumtemperatur von 1.600 °C erreicht und über den Messzeitraum konstant gehalten werden.

4.3.2 Flammvisualisierung

Für die optische Beurteilung der Flammenbeschaffenheit kam ein OH-Visualisierungssystem (OH-VIS) zur Anwendung. Das zugrundeliegende Prinzip beruht dabei auf der Erfassung von in der Reaktionszone freigesetzter UV-Strahlung. Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen erfolgt über unterschiedliche Reaktionspfade. Hierbei entsteht eine Vielzahl von Zwischenprodukten der Verbrennung, die teilweise elektromagnetische Strahlung freisetzen. Während der Existenz der Zwischenprodukte (Radikale) wird UV-Strahlung in einem engen Spektrum von etwa 306 nm emittiert. In diesem Wellenlängenbereich kommen andere Strahlungsquellen, wie etwa die Strahlung der heißen Feuerraumwände, praktisch nicht in Betracht, da diese Strahlung in einem anderen Wellenlängenbereich emittieren. Abbildung 42 verdeutlicht die Zusammenhänge.

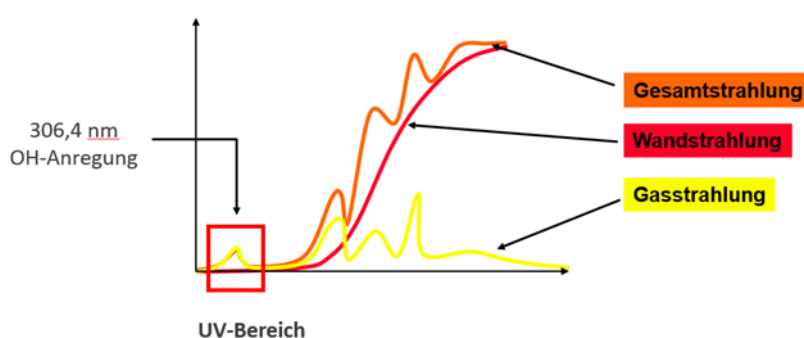


Abbildung 42:

Strahlungsquellen in heißen Feuerräumen
(Quelle: GWI)

Ursächlich für UV-Strahlung in dem genannten Spektrum ist somit das Vorhandensein von OH-Radikalen, die einen unmittelbaren Rückschluss auf die Reaktionszone erlauben. Das verwendete OH-VIS System umfasst eine Hochgeschwindigkeits-CCD-Kamera, die in der Lage ist, bei einer Auflösung von maximal 1.280 x 1.024 Pixeln bis zu 100 Einzelbilder pro Sekunde zu erzeugen. Hierdurch ist eine zeitlich und räumlich hochaufgelöste Darstellung von Flammenstrukturen möglich. Das System beinhaltet außerdem ein UV-durchlässiges Objektiv, dem ein Filter vorgesetzt ist, um UV-selektive Bilddaten zu generieren. Zwischen Kamera und Objektiv ist zu-

dem ein Bildverstärker vorgesehen, der für eine ausreichende Signalintensität bei schwachen Strahlungsquellen sorgt. Abbildung 43 beschreibt den Aufbau des OH-VIS Systems. Zur Steuerung des Kamerasystems und zur Datenerfassung dient ein Computer, der über eine entsprechende Hard- und Software verfügt.



Abbildung 43:
OH-VIS System
(Quelle: GWI)

4.3.3 Versuchsergebnisse

Die im Zusammenhang mit dem Projekt verfügbaren fünf Brenner wurden während zweier separater Messkampagnen am GWI untersucht. Nachfolgend finden sich die erzielten Messergebnisse.

Emissionsmessungen

Im Folgenden sollen die gemessenen Emissionswerte der einzelnen Brenner für die verschiedenen Betriebspunkte genauer betrachtet werden.

Tabelle 6: Emissionsmesswerte Brenner 1 (alle Messwertewerte als trockene Rohemission) (Quelle: GWI)

#			O ₂ / Vol.-%	CO / ppm	CO ₂ / Vol.-%	NO / ppm	NO ₂ / ppm	T_Raum / °C
1	Brenngas Leistung Luftzahl	Erdgas 309 kW 1,1	12,65	69	81,73	358	56	1.604
2	Brenngas Leistung Luftzahl	70 Vol.-% Erdgas, 30 Vol.-% H ₂ 308 kW 1,1	17,46	40	66,77	819	1.021	1.562
3	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 350 kW 1,1	89,55	0	0	245	2.094	1.589
4	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 300 kW 1,05	33,36	0	0	996	5.098	1.549
5	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 200 kW 1,1	25,95	0	0	851	3.585	1.513
6	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 200 kW 1,05	22,68	0	0	933	3.303	1.524

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse der Emissionsmessungen im Abgaskamin des Ofens und die dazugehörigen Ofenraumtemperaturen für die vermessenen Betriebspunkte des ersten (1) Brenners. Hierbei ist zu beachten, dass die aufgeführten Konzentrationswerte als trockene Rohemissionen zu verstehen sind. Mit zunehmendem H₂-Gehalt des Brenngases steigt der Wasserdampfanteil des Abgases. Durch die trockene Messung, beziehungsweise die Abscheidung des Wasserdampfanteils vor Eintritt in die Analysatoren kommt es bei größeren Wasserstoffanteilen zu einer Aufkonzentration der übrigen Spezies, insbesondere der Stickoxide. Im Betrieb mit

100 Vol.-% Wasserstoff wäre ein Restsauerstoffgehalt des trockenen Abgases bei überstöchiometrischer Fahrweise von > 90 Vol.-% zu erwarten, da mit Ausnahme der Stickoxide und einem geringen Anteil inerter Spezies aufgrund von Verunreinigungen des Brenngases und des Oxidators keine weiteren Komponenten vorhanden sind. Dies ist jedoch nicht der Fall. Außerdem lässt sich eine Abhängigkeit der O₂-Konzentration von der Brennerleistung feststellen, wobei die Sauerstoffkonzentration bei kleinerer Leistung abnimmt. Ursächlich hierfür ist vermutlich ein Eintritt von Umgebungsluft in den Ofenraum in Folge eines verminderten Ofenraumdrucks, der zu einer Verdünnung des Abgases führt. Des Weiteren kann auch eine unvollständige Trocknung der Abgasprobe vor Eintritt in die Analysatoren zu verringerten O₂-Messwerten führen, da ein etwaiger Wasserdampfanteil ebenfalls zu einer Verdünnung der Abgasprobe führt. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Lufteintrag zu einer Veränderung der gemessenen Stickoxidkonzentrationen führt.

Die in Tabelle 7 aufgeführten Werte der Vermessung des Brenners 2 weisen keine größeren Unterschiede zu den Ergebnissen aus Tabelle 6 auf. Insgesamt deuten die Abgasmesswerte auf ein ähnliches Emissionsverhalten der beiden Brenner.

Tabelle 7: Emissionsmesswerte Brenner 2 (alle Messwertewerte als trockene Rohemission) (Quelle: GWI)

#			O ₂ / Vol.%	CO / ppm	CO ₂ / Vol.%	NO / ppm	NO ₂ / ppm	T_Raum / °C
1	Brenngas Leistung Luftzahl	Erdgas 388 kW 1,1	11,80	134	87,66	168	54	1.581
2	Brenngas Leistung Luftzahl	70 Vol.-% Erdgas, 30 Vol.-% H ₂ 299 kW 1,1	17,13	44	77,10	774	517	1.563
3	Brenngas Leistung Luftzahl	100% H ₂ 355 kW 1,1	60,97	0	0	565	3.965	1.594
4	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 300 kW 1,05	34,53	0	0	1.061	2.332	1.583
5	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 200 kW 1,1	28,63	0	0	1.061	2.431	1.547
6	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 200 kW 1,05	23,96	0	0	1.216	2.419	1.558

Auch der dritte Brenner (3) zeigt ausweislich der in Tabelle 8 enthaltenen Daten keine wesentlichen Abweichungen zu den Brennern 1 und 2. Bemerkenswert ist allerdings der hohe gemessene O₂-Anteil des Abgases im Zusammenhang mit vergleichsweise niedrigen Stickoxidemissionen. Der Einfluss der zuvor genannten Störungen war vermutlich hier geringer, was zu einer Verbesserung der Ergebnisse geführt hat.

Anhand der in Tabelle 9 dargestellten Ergebnisse des vierten Brenners (4) lassen sich ebenfalls nur geringe Unterschiede gegenüber den Messwerten der Brenner 1 bis 3 feststellen. Auch hier liegt der Restsauerstoffgehalt im Abgas beim Betrieb mit 100 Vol.-% Wasserstoff bei über 90 Vol.-%. Dies ist vergleichbar mit den Werten des Brenners 3.

Tabelle 8: Emissionsmesswerte Brenner 3 (alle Messwertewerte als trockene Rohemission) (Quelle: GWI)

#			O ₂ / Vol.%	CO / ppm	CO ₂ / Vol.%	NO / ppm	NO ₂ / ppm	T_Raum / °C
1	Brenngas Leistung Luftzahl	Erdgas 366 kW 1,09	15,56	56	81,37	510	128	1.609
2	Brenngas Leistung Luftzahl	70 Vol.-% Erdgas, 30 Vol.-% H ₂ 369 kW 1,07	17,49	75	80,53	403	144	1.597
3	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 368 kW 1,13	95,68	0	0	622	169	1.609

Tabelle 9: Emissionsmesswerte Brenner 4 (alle Messwertewerte als trockene Rohemission) (Quelle: GWI)

#			O ₂ / Vol.%	CO / ppm	CO ₂ / Vol.%	NO / ppm	NO ₂ / ppm	T_Raum / °C
1	Brenngas Leistung Luftzahl	Erdgas 302 kW 1,1	12,90	121	80,55	859	357	1.591
2	Brenngas Leistung Luftzahl	70 Vol.-% Erdgas, 30 Vol.-% H ₂ 308 kW 1,1	16,56	98	79,57	783	321	1.597
3	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 300 kW 1,1	90,4	0	0	1.211	320	1.598

Tabelle 10: Emissionsmesswerte Brenner 5 (alle Messwertewerte als trockene Rohemission) (Quelle: GWI)

#			O ₂ / Vol.%	CO / ppm	CO ₂ / Vol.%	NO / ppm	NO ₂ / ppm	T_Raum / °C
1	Brenngas Leistung Luftzahl	Erdgas 314 kW 1,06	11,48	100	85,76	288	130	1.583
2	Brenngas Leistung Luftzahl	70 Vol.-% Erdgas, 30 Vol.-% H ₂ 300 kW 1,1	17,1	89	79,72	222	126	1.588
3	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 300 kW 1,1	95,0	0	0	822	568	1.585
4	Brenngas Leistung Luftzahl	100 % H ₂ 300 kW 1,05	82,42	0	0	1.259	237	1.590

Die in Tabelle 10 aufgeführten Emissionsmesswerte des fünften Brenners (5) weichen nur in geringem Umfang von denen der zuvor beschriebenen Brenner ab. Der gemessene O_2 -Gehalt des Abgases erreicht im Betriebspunkt 3 eine ebenfalls hohe Sauerstoffkonzentration nahe am Erwartungswert.

Feldmessungen und Flammvisualisierung

Im weiteren Verlauf werden die Ergebnisse der 2D-Feldmessungen und der Flammvisualisierung mittels OH-VIS diskutiert. Mittels der in den Abbildung 44 und Abbildung 45 dargestellten Verläufe der CO - und O_2 -Konzentrationen lassen sich Rückschlüsse auf die Lage und Form der Reaktionszone für den Brenner 1 im Betriebspunkt 1 ziehen. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass bei einer CO -Konzentration < 2.000 ppm im trockenen Abgas der Verbrennungsprozess vollständig abgeschlossen ist. Im vorliegenden Fall ist dieser Punkt nach etwa 2.500 mm hinter der Brennermündung erreicht. Die ermittelten O_2 -Gehalte bestätigen in etwa diesen Wert.

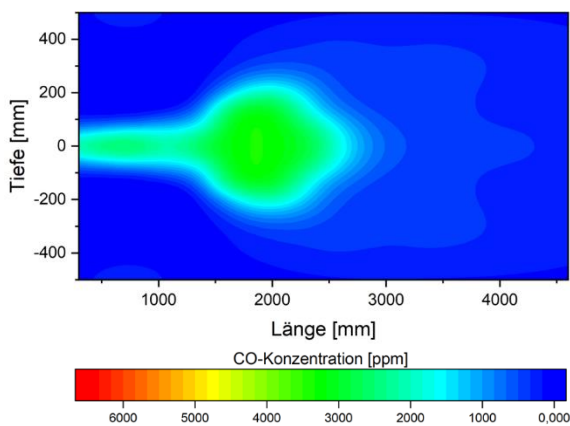


Abbildung 44: CO -Verteilung Brenner 1, # 1 (Quelle: GWI)

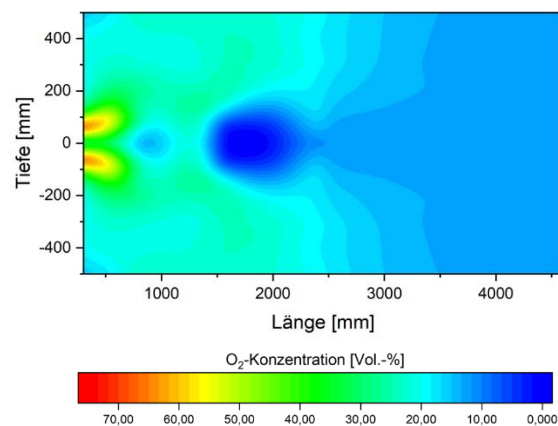


Abbildung 45: O_2 -Verteilung Brenner 1, # 1 (Quelle: GWI)

Ein Vergleich mit dem Wasserstoffbetrieb (Betriebspunkt 3) ist aufgrund des fehlenden Kohlenstoffs im Brenngas naturgemäß nicht möglich.

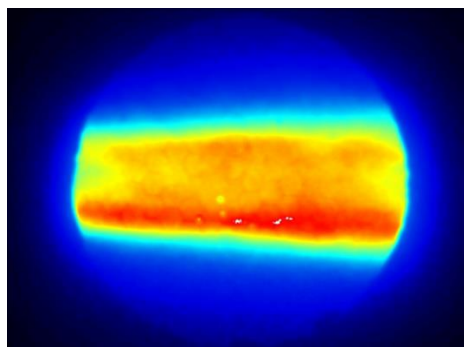


Abbildung 46: OH-Aufnahme (Mittelwert) Brenner 1, # 1 (Quelle: GWI)

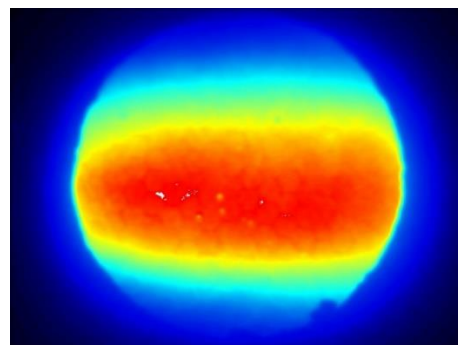


Abbildung 47: OH-Aufnahme (Mittelwert) Brenner 1, # 3 (Quelle: GWI)

Die Abbildung 46 und Abbildung 47 verdeutlichen die mit Hilfe des OH-VIS Systems gemessenen mittleren UV-Strahlungsintensitäten für den Brenner 1 in den Betriebspunkten 1 und 3. Die Bildausschnitte zeigen nur einen Teil der Reaktionszone im vorderen Bereich ca. 375 mm bis 625 mm nach der Brennermündung. In beiden Abbildungen ist die typische Struktur einer Jet-Flamme erkennbar, was im Einklang mit den Ergebnissen der

Feldmessungen steht. Die Strahlungsintensität erscheint im Betriebspunkt 3 etwas höher als im Betriebspunkt 1. Hierbei ist zu beachten, dass die Brennerleistung im Wasserstoffbetrieb etwa 40 kW oder etwa 13 % höher war (siehe auch Tabelle 6), wodurch eine höhere UV-Strahlungsemission erklärbar ist.

Die ermittelten CO- und O₂-Konzentrationsverläufe des Brenners 2 im Betriebspunkt 1 werden anhand der Abbildung 48 und Abbildung 49 deutlich. Die Reaktionszone weist eine mit dem Brenner 1 vergleichbare Länge auf, bei der der Verbrennungsprozess ebenfalls etwa 2.500 mm hinter der Brennermündung abgeschlossen ist. Im Bereich bis ca. 1.500 mm ist eine schmale Hauptreaktionszone mit hohen CO-Konzentrationen erkennbar.

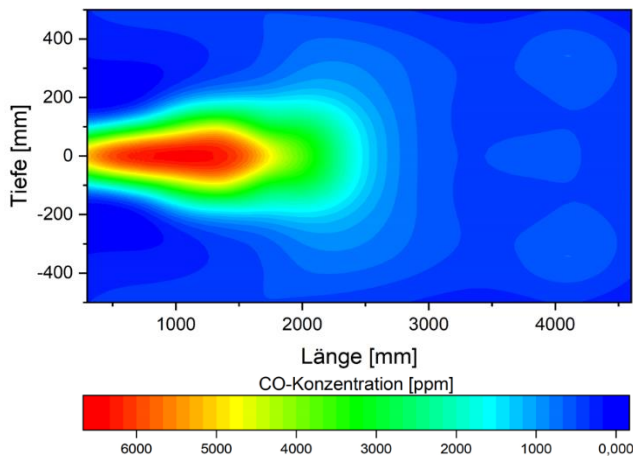


Abbildung 48: CO-Verteilung Brenner 2, # 1 (Quelle: GWI)

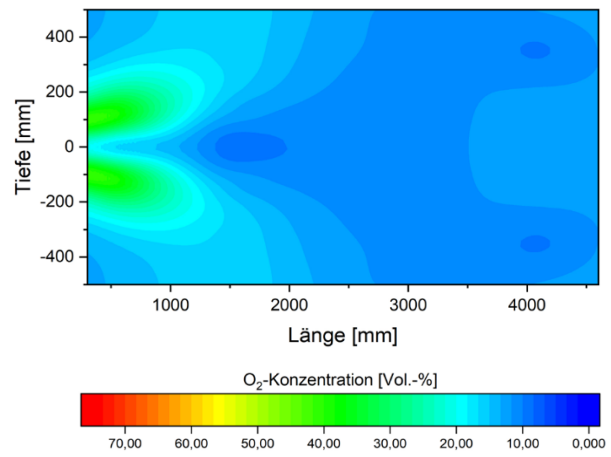


Abbildung 49: O₂-Verteilung Brenner 2, # 1 (Quelle: GWI)

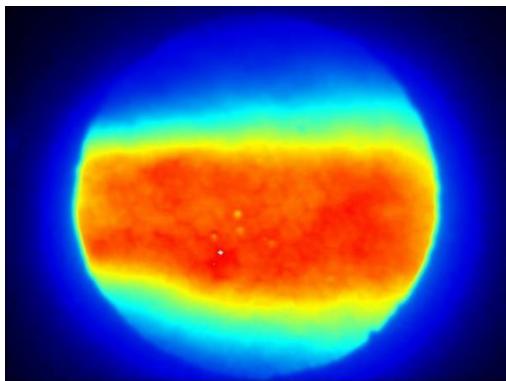


Abbildung 50: OH-Aufnahme (Mittelwert) Brenner 2, # 1 (Quelle: GWI)

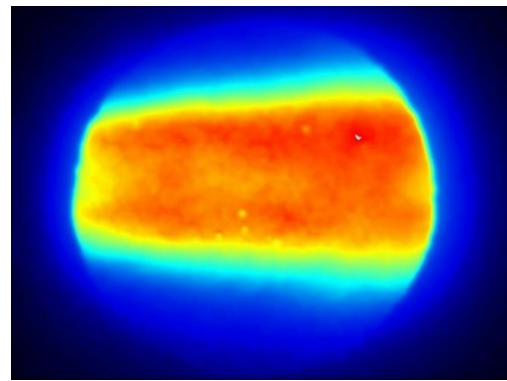


Abbildung 51: OH-Aufnahme (Mittelwert) Brenner 2, # 3 (Quelle: GWI)

Der Vergleich der in den Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellten UV-Strahlungsintensitäten zeigt für die Betriebspunkte 1 und 3 hinsichtlich Form, Lage und Intensität nur geringfügige Unterschiede.

Gemäß der in den Abbildung 52 und Abbildung 53 aufgeführten Daten erscheint die Reaktionszone des Brenners 3 im ersten Betriebspunkt insgesamt etwas kleiner auszufallen. Die CO-Konzentrationen deuten auf einen Abschluss des Verbrennungsprozesses nach ungefähr 2.000 mm, wobei sich auch ein schmalere Verlauf mit ausgeprägter Hauptreaktionszone abzeichnet.

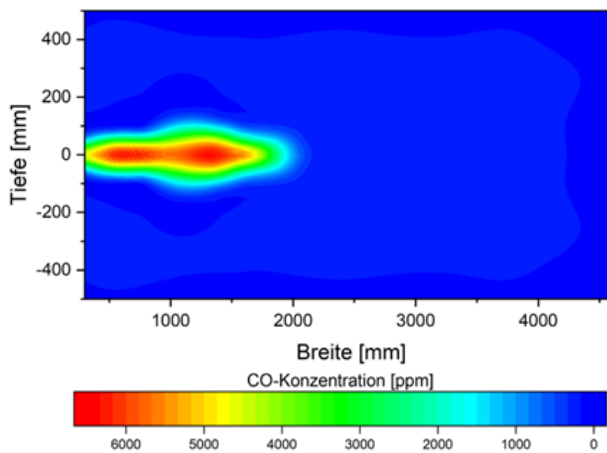
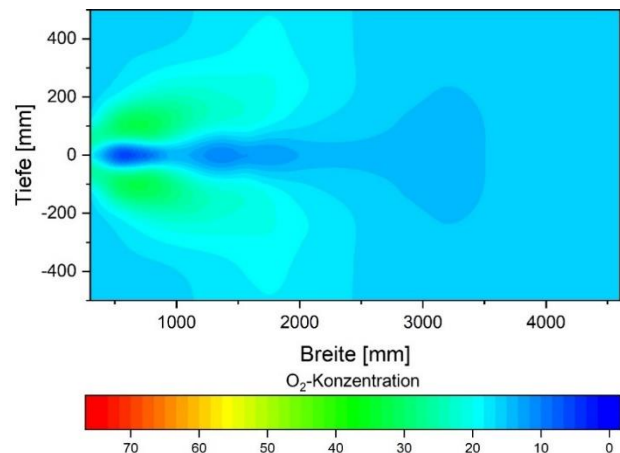
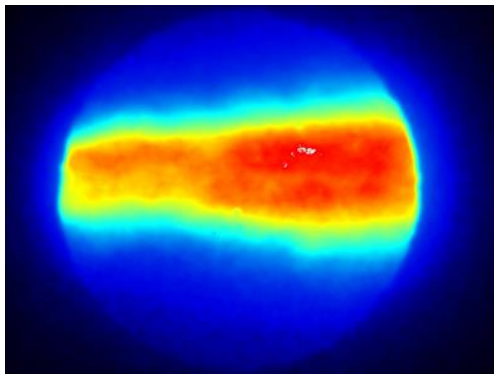
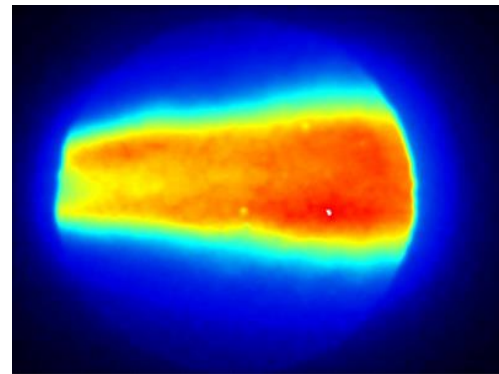


Abbildung 52: CO-Verteilung Brenner 3, # 1 (Quelle: GWI)

Abbildung 53: O₂-Verteilung Brenner 3, # 1 (Quelle: GWI)

Auch die in den Abbildung 54 und Abbildung 55 gezeigten Strahlungsintensitäten des Brenners 3 deuten auf eine insgesamt kleinere Flamme hin und bestätigen damit die Ergebnisse der Feldmessungen. Die Abweichungen zwischen den beiden Betriebspunkten sind ebenfalls gering.

Abbildung 54: OH-Aufnahme (Mittelwert) Brenner 3, # 1
(Quelle: GWI)Abbildung 55: OH-Aufnahme (Mittelwert) Brenner 3, # 3
(Quelle: GWI)

Zur Beurteilung der Flammencharakteristik des Brenners 4 im Betriebspunkt 1 können die Abbildung 56 und Abbildung 57 herangezogen werden. Bezüglich Lage und Ausdehnung der Reaktionszone lassen sich anhand der gemessenen Konzentrationen keine wesentlichen Unterschiede zu den bisherigen Brennern feststellen. Die Verbrennungsreaktion scheint wiederum nach einem Abstand von etwa 2.500 mm abgeschlossen zu sein.

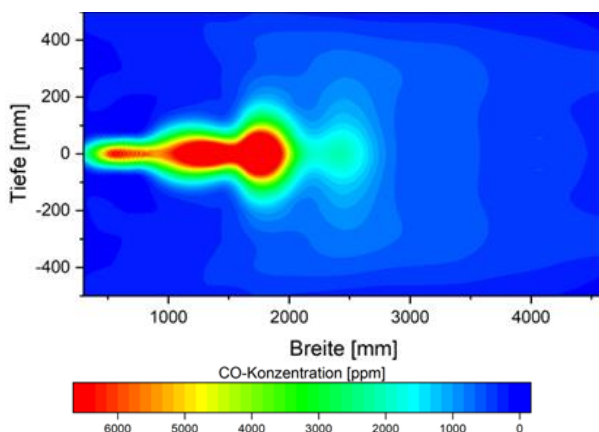
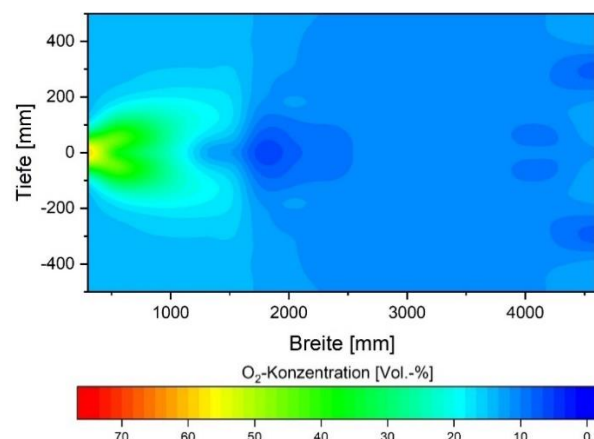


Abbildung 56: CO-Verteilung Brenner 4, # 1 (Quelle: GWI)

Abbildung 57: O₂-Verteilung Brenner 4, # 1 (Quelle: GWI)

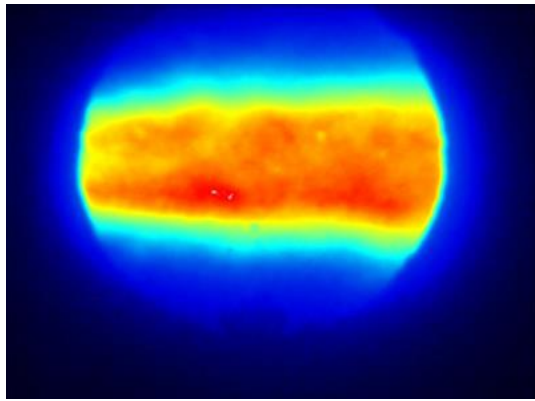


Abbildung 58: OH-Aufnahme (Mittelwert) Brenner 4, # 1
(Quelle: GWI)

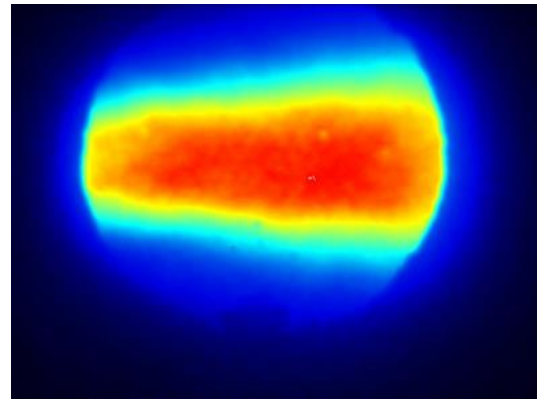


Abbildung 59: OH-Aufnahme (Mittelwert) Brenner 4, # 3
(Quelle: GWI)

Die Darstellungen der UV-Strahlungsintensitäten für den Brenner 4 (Abbildung 58 und Abbildung 59) offenbaren keine signifikanten Abweichungen zwischen dem Betrieb mit Erdgas und Wasserstoff.

Gegenüber den bisher betrachteten Brennern zeichnet sich der Brenner 5 durch eine deutlich kürzere Reaktionszone aus, was anhand der in den Abbildung 60 und Abbildung 61 dargestellten Konzentrationsverläufen deutlich wird. Die Verbrennung scheint im bereits circa nach 1.500 mm hinter der Brennermündung abgeschlossen zu sein. Demgegenüber zeigt die grundsätzliche Flammenform keine größeren Abweichungen zu den Brennern 1 bis 4, wirkt jedoch insgesamt etwas kompakter.

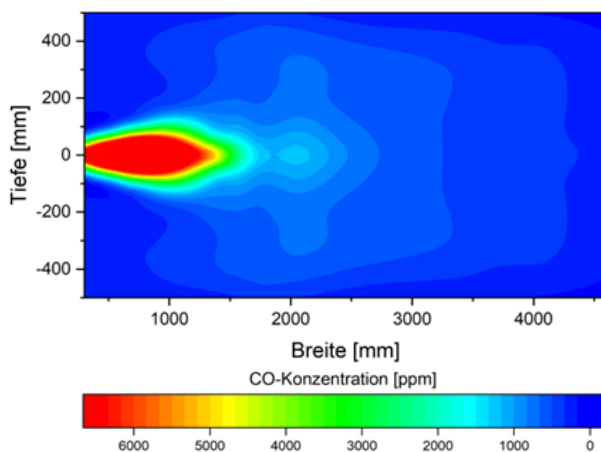


Abbildung 60: CO-Verteilung Brenner 5, # 1 (Quelle: GWI)

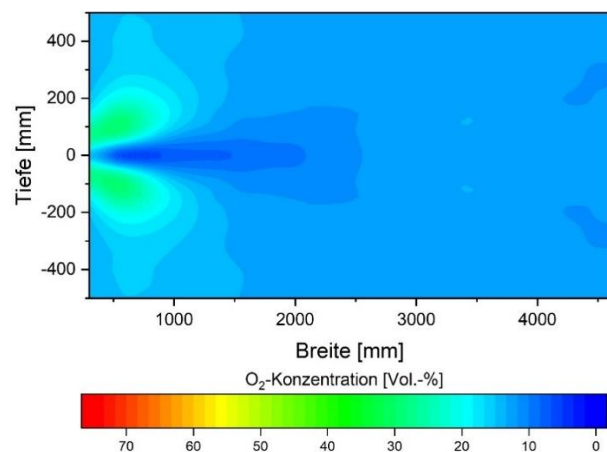


Abbildung 61: O₂-Verteilung Brenner 5, # 1 (Quelle: GWI)

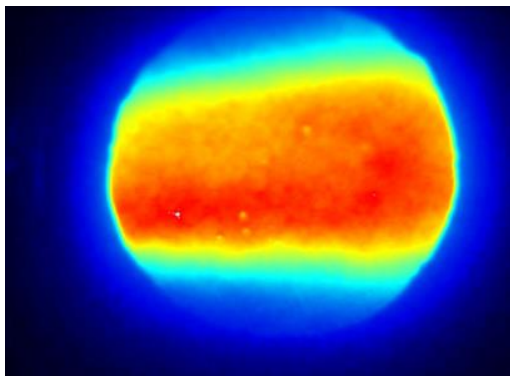


Abbildung 62: OH-Aufnahme (Mittelwert) Brenner 5, # 1
(Quelle: GWI)

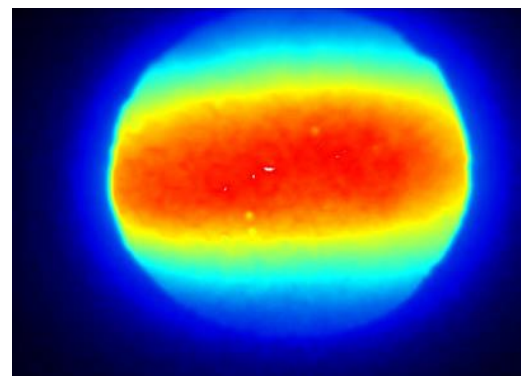


Abbildung 63: OH-Aufnahme (Mittelwert) Brenner 5, # 3
(Quelle: GWI)

Bei den gemessenen UV-Strahlungsintensitäten in den Abbildung 62 und Abbildung 63 sind analog zu den zuvor untersuchten Brennern zwischen dem Betrieb mit Erdgas und Wasserstoff kaum Unterschiede zu erkennen. Die kompaktere Flammenform deutet sich allerdings auch hier bei beiden Betriebspunkten an.

Zusammenfassung

Zusammenfassen lässt sich feststellen, dass alle fünf untersuchten Brennersysteme grundsätzlich für den Betrieb mit Erdgas-Wasserstoffgemischen und den Wasserstoffbetrieb geeignet sind. Im Zuge der zahlreichen Einzeltests und Feldmessungen haben sich diesbezüglich keine Einschränkungen gezeigt. Die feststellbaren Unterschiede zwischen den einzelnen Brennern bewegen sich durchweg in einem überschaubaren Rahmen.

4.3.4 Numerische Untersuchungen

Die numerische Strömungssimulation (CFD: Computational Fluid Dynamics) hat sich durch immer leistungsfähige und dabei kostengünstige Rechnersysteme in den letzten Jahrzehnten zu einem wichtigen Werkzeug zur Analyse, Auslegung, Optimierung und Fehlerbehebung von technischen Systemen aller Art entwickelt, die in fast allen ingenieurtechnischen Anwendungsfeldern eingesetzt wird. Hierbei wird das partielle Gleichungssystem, welches eine Strömung formal vollständig beschreibt, aber analytisch nicht lösbar ist, überführt in ein lineares Gleichungssystem. Dieses lineare Gleichungssystem kann durch numerische Algorithmen effizient iterativ näherungsweise gelöst werden. Grundlage solcher Simulationen ist dabei ein numerisches Gitter, in dem das zu simulierende Rechengebiet diskretisiert wird, d. h. in viele kleine, miteinander verknüpfte Zellen aufgeteilt wird.

Im Bereich der industriellen Verbrennungstechnik bieten CFD-Verfahren eine Reihe von Vorteilen, gerade bei der Untersuchung der Auswirkungen eines Brennstoffwechsels wie im hier beschriebenen Projekt. Die hohe räumliche Auflösung der dreidimensionalen Simulationsdaten erlaubt umfassende Visualisierungsmöglichkeiten, um die komplexen Prozesse der turbulenten, Strömung, Mischung und Verbrennung mit verhältnismäßig geringem Aufwand zu analysieren und zu optimieren. Zudem sind Simulationsverfahren nicht begrenzt durch messtechnische Einschränkungen, etwa die Zugänglichkeit der Geometrie mit Sonden. Daher eignen sich solche Simulationen auch, um Untersuchungen an großen und/oder schwer zugänglichen Geometrien durchzuführen oder Komponenten wie etwa Brenner in einer Anwendung hoch zu skalieren.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass alle CFD-Simulationen im Kontext der angewandten Verbrennungstechnik nicht nur numerische Näherungslösungen darstellen, sondern auch zwangsläufig modellbasiert sind. Es müssen vereinfachende Annahmen für komplexe physikalische Aspekte wie Turbulenz, Verbrennung und Strahlungswärmeübertragung getroffen werden, um den numerischen Aufwand (und damit die benötigten Hardware-Kapazitäten und Rechenzeiten) in einem vertretbaren Rahmen zu halten. Eine vollkommen modellfreie Simulation einer turbulenten Strömung, die sogenannte Direkte Numerische Simulation (DNS), ist zwar prinzipiell möglich, aber für die Beschreibung realer technischer Prozesse mit nicht handhabbarem Rechenaufwand verbunden. Die DNS kann nur für akademische Grundlagenuntersuchungen sehr kleiner Geometrien eingesetzt werden.

Die Auswahl geeigneter Modelle für Turbulenz, Verbrennung und Strahlungswärmeübertragung ist daher entscheidend für die Aussagekraft der Simulation eines technischen Verbrennungssystems. Zudem erfordert die Simulation die Angabe geeigneter Randbedingungen. Gerade letzteres kann bei der Simulation von Thermoprozessanlagen eine Herausforderung sein, da manche Randbedingungen, etwa an Wänden in Industrie-

öfen, oft nur abgeschätzt werden können. CFD-Simulation stellen somit immer eine Beschreibung eines idealisierten Systems mit einigen notwendigen Vereinfachungen dar. Daher ist gerade der Vergleich mit belastbaren Messdaten wichtig, um die Aussagekraft einer Simulation zu validieren.

Beim im Rahmen des Projekts eingesetzten CFD-Code handelt es sich um ANSYS FLUENT, ein kommerziell erhältliches CFD-Softwarepaket, das in der Thermoprozesstechnik weit verbreitet ist. Zum Einsatz kamen sogenannte stationäre RANS-Simulationen (RANS: Reynolds-Averaged Navier-Stokes), d. h. die eigentlich zeitlich abhängigen Navier-Stokes-Gleichungen, die eine Strömung vollständig beschreiben, wurden numerisch überführt in Erhaltungsgleichungen für die Mittelwerte der relevanten Größen. Dies reduziert den Rechenaufwand drastisch und ist auch sinnvoll, da für die Auslegung und Analyse die zeitlichen Mittelwerte hinreichend sind, führt aber zum so genannten Schließungsproblem der Turbulenz, d. h. es werden zusätzliche Gleichungen in Form eines Turbulenzmodells benötigt, um genauso viele Gleichungen wie unbekannte Größen zu haben, so dass sich das System lösen lässt. Hier wurde das weitverbreitete realizable k - ω -SST-Modell verwendet. Die Wechselwirkung von Impuls- und Druckgleichungen wird dabei mit Hilfe eines gekoppelten Ansatzes berücksichtigt.

Die Verbrennungsprozesse stellen, neben der Turbulenz und der Strahlungswärmeübertragung, eine zweite zentrale numerische Herausforderung bei der Simulation reaktiver turbulenter Strömungen dar. In Anbetracht der sehr unterschiedlichen Brenngase, die im Projekt betrachtet werden, war die Verwendung eines stark reduzierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Verbrennung nicht sinnvoll. Der Einsatz eines umfangreichen detaillierten Mechanismus wäre prinzipiell möglich, aber numerisch aufwändig. Daher wurde auf ein mischungsbruch-basiertes Verbrennungsmodell mit vorgenerierten chemischen Datenbanken zurückgegriffen. Diese Datenbanken werden anhand des nicht-adiabaten chemischen Gleichgewichts vor der eigentlichen CFD-Simulation erzeugt. Dies ist ein in der Praxis erprobter Ansatz, wie bereits auch in vorangegangenen Untersuchungen belegt wurde [27]. Auf die vorgenerierten Tabellen wird während der eigentlichen Simulation mit Hilfe von Skalaren wie dem lokalen mittleren Mischungsbruch, der mittleren Mischungsbruch-Varianz, der mittleren Enthalpie zur Beschreibung nicht-adiabater Effekte sowie einer Reaktionsfortschrittsvariable zur Beschreibung der reaktionskinetischen Effekte zugegriffen, um die benötigten Stoffwerte zu ermitteln. Diese werden dann iterativ in die Strömungslösungen eingebunden. Die Chemiedatenbank wird zudem mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion gewichtet, um die Interaktion zwischen Turbulenz und Reaktion zu modellieren. Hierzu wird eine β -PDF (PDF: probability density function, dt. Wahrscheinlichkeitsdichte-Funktion) verwendet, ebenfalls ein in der Industrie gebräuchlicher Modellierungsansatz [28].

Für Hochtemperaturprozesse spielt die Wärmeübertragung durch Strahlung eine zentrale Rolle. Stand der Technik in der CFD ist hier die Verwendung eines Discrete-Ordinates-Modells (DO-Modell), das parallel zur eigentlichen CFD-Simulation in bestimmten Intervallen durchgeführt wird. Dieses strahlenbasierte Modell ermittelt Quellterme, die in die Energiegleichung der Strömungssimulation eingebunden werden, um auf diese Weise die wechselseitigen Auswirkungen der Strahlungswärmeübertragung und der turbulenten Strömung abzubilden.

Definition der Randbedingungen und des Rechengebiets

Wie beschrieben, basieren numerische Strömungssimulationen immer auf Gitternetzen, mit denen das Rechengebiet diskretisiert wird. Die Auflösung, d. h. die Anzahl der Gitterzellen, die für die Beschreibung eines Rechengebiets verwendet wird, ist wichtig hinsichtlich der Qualität und Aussagekraft der Simulation, aber auch dem damit verbundenen Rechenzeit- und Hardwarebedarf. Die Gitter, die im Rahmen der hier vorgestellten Simulationen eingesetzt wurden, bestanden jeweils aus etwa 5,5 Millionen Zellen. Es handelt sich um unstrukturierte Hybridgitter, d. h. Zellen unterschiedlicher Form wurden kombiniert, um die Geometrien bestmöglich

mit einer vertretbaren Zellzahl abzubilden. Abbildung 64 zeigt eine Darstellung des simulierten Rechengebiets. Als Ofenraum wurde der Brennerprüfstand 2 des GWI zugrunde gelegt.



Abbildung 64:

Geometriemodellierung des Hochtemperaturprüfstandes für die CFD-Simulationen
(Quelle: GWI)

Die Randbedingungen für die Massen- und Impulserhaltungsgleichungen ergeben sich aus den vorgegebenen Feuerungsleistungen und Luftzahlen ($Q_{th} = 300 \text{ kW}$, $\lambda = 1,1$) und werden in Form von Massenströmen für die jeweiligen Brenngas- und Oxidatoreintritte vorgegeben, als Temperaturen werden jeweils 25 °C angesetzt. Für den Austritt des Rechengebiets wurde eine Druckaustrittsrandbedingung gewählt, die aber keine Auswirkungen auf die Prozesse im Brennraum hat und nur dazu dient, die Konvergenz zu erleichtern.

Der Zustand an den Wänden des Ofens wird mit Hilfe einer gemischten Randbedingung abgebildet. Hierbei werden der konduktive, konvektive und Strahlungs-Wärmeübergang unter Berücksichtigung von Wandstärke und Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials einbezogen. Der Zustand auf der Innenseite der Wand ergibt sich aus der CFD-Simulation selbst, als Zustand auf der Außenseite werden Umgebungsbedingungen angenommen. Dies ist einfacher und auch realistischer als die explizite Vorgabe von Wandtemperaturen oder Wärmeströmen durch die Wand. Formal handelt es sich somit bei der gemischten Wandrandbedingung um eine von-Neumann-Bedingung, da hier räumlich aufgelöst eine 1D-Wärmeleitungsgleichung durch die Wand gelöst wird. Dem Prüfstand wird in der Realität durch luftgekühlte Rohre eine Wärmesenke aufgeprägt. Diese Rohre sind in der CFD-Simulation nicht berücksichtigt, anstelle dessen wird die Wärmeleitfähigkeit durch die Ofenwand höher angesetzt. Da sich ähnliche Abgastemperaturen wie in den Messungen ergeben, sind die Energiebilanzen der vermessenen und simulierten Systeme vergleichbar.

Vergleich der Verbrennung von Erdgas und Wasserstoff mit Hilfe der numerischen Strömungssimulation

Nachfolgend sollen die Simulationsergebnisse für verschiedene Brenngase in Auszügen durch Konturplots in der vertikalen Mittelebene des Ofens visualisiert werden (Abbildung 65 und Abbildung 66). Aus Gründen der Vertraulichkeit wurden die Darstellungen zugeschnitten, so dass die Brenner selbst nicht erkennbar sind. Die Simulationen berücksichtigen jedoch die vollständigen Brennergeometrien. Der Brenner A dient dabei als „Stand der Technik“ für einen typischen Prozessbrenner der Glasindustrie.

Die dargestellten Konturplots von Temperaturen und OH-Radikalen sind typische Indikatoren der Flammenform. Auf andere gängige Darstellungen, etwa CO - oder CO_2 -Verteilungen, wurde hingegen verzichtet, da diese Konzentrationen nicht bei allen Brennstoffen auftreten. So kann beispielsweise bei der Verbrennung von Wasserstoff kein CO_2 gebildet werden, da dieser Brennstoff kohlenstofffrei ist.

Beim Vergleich der Darstellungen zeigt sich, dass bei Einsatz von Wasserstoff die Ofentemperatur leicht ansteigt, da die adiabate Flammentemperatur von Wasserstoff mit ca. 2.050 °C etwa 100 °C über der adiabaten Flammentemperatur von Erdgas liegt. Aus diesem Grund resultieren auch höhere lokale Temperaturspitzen im Flammenkern, die die thermische NO_x -Bildung begünstigen könnten.

Wie an den hohen Temperaturen im Flammenkern zu erkennen ist, bleiben die Flammenlängen bei gleicher Brennerleistung und gleicher Luftzahl in einer vergleichbaren Größenordnung. Dies wird vor allem bei der Betrachtung von OH-Konzentrationen bestätigt. Während einer Verbrennung entstehen die höchsten OH-Konzentrationen im Flammenkern. Die OH-Konzentrationen bieten also einen verlässlichen Indikator zur Visualisierung der Flammenposition sowie der Flammenlänge.

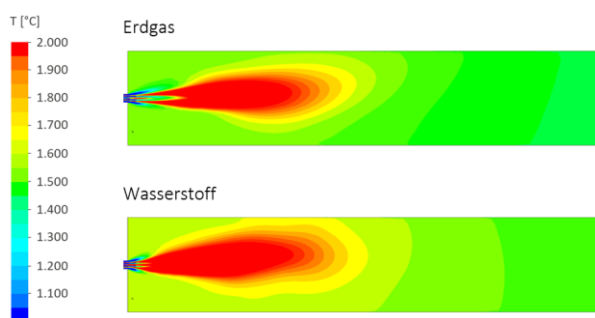


Abbildung 65: Temperaturverteilungen bei Verwendung von Erdgas und Wasserstoff (Quelle: GWI)

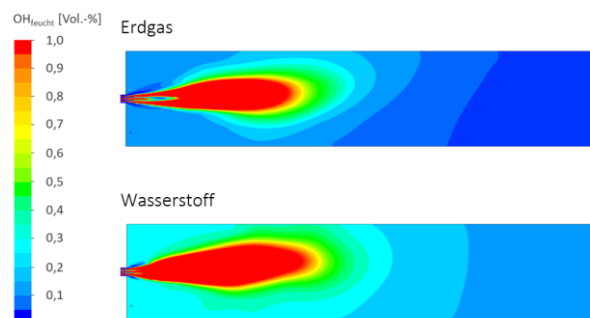


Abbildung 66: OH-Verteilungen bei Verwendung von Erdgas und Wasserstoff (Quelle: GWI)

4.4 Untersuchungen zu carbonatfreien Rohstoffen (SCHOTT)

Zur Glasherstellung werden unterschiedliche Rohstoffe wie Sand, Soda, Kalk, Aluminiumoxid oder Borate eingesetzt. Für sehr viele Gläser werden Carbonate wie Soda (Na_2CO_3) und Kalk (CaCO_3) als Rohstoffe eingesetzt, die bei Erhitzung CO_2 abgeben. Von den wenigen Gläsern, die bereits carbonatfrei geschmolzen werden, abgesehen, liegt der Anteil der carbonathaltigen Rohstoffe für den Großteil der Spezialgläser bei $< 10\%$, der beim Einsatz von Scherben weiter verringert wird. In diesem Projekt wurde untersucht, inwieweit carbonathaltige Rohstoffe bei technischen Spezialgläsern durch alternative Rohstoffe ersetzt werden könnten. Wesentliche Punkte bei dieser Untersuchung waren auch die Art und Menge der Verunreinigungen, die Lagerfähigkeit sowie das Schmelzverhalten.

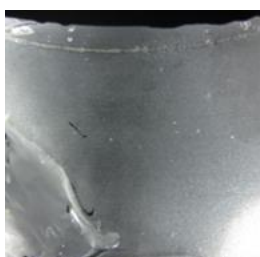
Bei SCHOTT wird eine Vielzahl von technischen Gläsern hergestellt, die sich deutlich in den chemisch-physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Dies wird durch unterschiedliche Zusammensetzungen erreicht. Die Rohstoffe haben einen signifikanten Einfluss auf das Schmelzverhalten und auf die Glaseigenschaften, wie z.B. den Wassergehalt. Insbesondere durch die Verunreinigungen verändert sich beispielsweise das Redoxverhalten, es kommt zu farbverändernden Komplexbildungen, die die Transmission und insbesondere die UV-Kante beeinflussen. Für die Einhaltung bestimmter Glaseigenschaften ist deshalb die Abwesenheit bestimmter Elemente notwendig. Es wurden unterschiedliche potenzielle Ersatzrohstoffe zunächst anhand der technischen/chemischen Daten bewertet. Da Nebenbestandteile und Verunreinigungen auf den Datenblättern häufig gar nicht aufgeführt sind, wurden die Rohstoffe chemisch analysiert. Aufgrund der hohen Verunreinigungen, vorrangig durch Eisen-, Manganoxide sowie Schwefelverbindungen, bzw. den starken Zusammensetzungsschwankungen können Schlacken, Hüttensande oder Aschen wie Biomassen-, Flugaschen nicht eingesetzt werden. Von elf untersuchten Silikaten hatten fünf deutlich zu hohe Fe_2O_3 -Gehalte, so dass selbst bei einer geringen Zugabe dieser Silikate die hohen Qualitätsanforderungen des Glasprodukts nicht mehr eingehalten werden können. Einige dieser Silikate weisen zusätzlich deutliche Mengen an färbenden Oxiden wie Manganoxid auf bzw. Oxiden, die zu farbverändernden Verbindungen führen wie bspw. TiO_2 . Darüber hinaus stellen die schwefelhaltigen Verunreinigungen in den Rohstoffen ein weiteres Ausschlusskriterium dar, da durch Schwefelverbindungen zusätzlich das Redoxverhalten der anderen Elemente bzw. Verunreinigungen stark beeinflusst wird.

Die Untersuchungen zum Einschmelzverhalten verschiedener Glasarten wurden im Labor mit einem elektrisch beheizten vertikalen Drehrohrföfen durchgeführt. Dieser Drehrohrföfen zeichnet sich dadurch aus, dass der Teller mit den Tiegeln langsam rotiert und dadurch alle Proben dasselbe Temperatur-Zeit-Profil durchfahren. Heißere oder kältere Ecken, die häufiger in einem Standardföfen vorhanden sind, werden so vermieden. Die Temperatur-Zeit-Profile wurden so gewählt, dass das Einschmelzen der Rohstoffe weit fortgeschritten war,

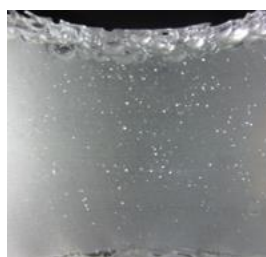
diese aber noch nicht vollständig aufgeschmolzen waren, um Unterschiede beim Einschmelzfortschritt identifizieren zu können. Bei zu hohen Temperaturen bzw. zu langen Versuchszeiten wären alle Rohstoffe vollständig aufgeschmolzen.

Alternativrohstoff natürliche und künstliche Silikate

Laborergebnisse zeigten signifikante Unterschiede im Einschmelzverhalten, wenn bei einer identischen Glaszusammensetzung das Alkalicarbonat anteilig mit silikatischem Rohstoff ersetzt wird. Es wurden Temperatur-Zeit-Profile ausgewählt, die beim Einschmelzen auftreten, um unterschiedliches Verhalten deutlich herausarbeiten zu können. Bei den Proben mit hohen Carbonatgehalten zeigte sich ein fortgeschrittener Schmelzzustand, in dem der untere Probenkörper bereits blasenfrei war und der obere Probenbereich nur wenige Blasen enthielt. Bei Verringerung des Carbonatanteils verdreifachte sich die Blasenanzahl in der Probe und der blasenfreie Bereich war nahezu nicht existent. Je geringer der Carbonatanteil war, desto kleiner waren auch die Blasen. Das ist sehr nachteilig, da kleinere Blasen deutlich mehr Zeit benötigen, um aufzusteigen und im Endergebnis ein qualitativ gutes, blasenfreies Glas zu erhalten. In Abbildung 67 ist das Ergebnis für ein Alumosilikatglas dargestellt, wo der Soda-Anteil vollständig durch ein Natriumfeldspat ersetzt wurde. Mit Soda wurden auch in diesem Versuch signifikant weniger Blasen im Vergleich zur Feldspatvariante detektiert. Die Blasen an der Oberfläche werden kritisch gesehen, da dies ein Hinweis auf mögliche Schaumbildung in einer Produktionswanne ist, die vermutlich von den Schwefelverunreinigungen verursacht wird. Die spannungsoptische Auswertung zeigte, dass die Soda-Variante noch inhomogener als die Feldspatprobe war. Das lässt auf ein schnelleres Aufschmelzen der Rohstoffe schließen. Die Blasenanzahl legt nahe, dass bei der Feldspat-Variante eine längere Läuterphase zum Austreiben der Blasen benötigt würde.



Alumosilikatglas
mit Soda
Blasenanzahl:
< 1 Blase/cm³



Alumosilikatglas mit
Feldspat
Blasenanzahl:
ca. 20 Blasen/cm³
Blasenansammlung
an der Oberfläche

Abbildung 67: Drehrohfenproben Alumosilikatglas mit Soda (links) und Natriumfeldspat (rechts) (Quelle: SCHOTT)

Es wurden noch weitere, unterschiedliche Gläser mit Silikaten als Austauschrohstoff im Labor getestet. Die Einschmelzergebnisse waren sehr unterschiedlich. Die Ergebnisse schwankten zwischen den bereits dokumentierten Befunden und dem Fehlen signifikanter Unterschiede zwischen den Rohstoffvarianten. Dies impliziert, dass für jede Glaszusammensetzung eine individuelle Bewertung der Alternativrohstoffe erforderlich wäre, um zu bestimmen, welcher Anteil spezifische Veränderungen im Schmelzverhalten bewirkt. Nachteilig war, dass die natürlichen und künstlichen Silikate neben den zuvor erwähnten Verunreinigungen auch zudem hohe Anteile an Alkali- und Erdalkalibestandteilen aufwiesen, so dass sie für einen tatsächlichen Einsatz in der Produktion nicht oder nur in einem sehr geringen Anteil zu tragen kämen, da die spezifizierten Glaszusammensetzungen nicht mehr gewährleistet wären.

Alternativen zu Kalziumcarbonat

Kalziumcarbonat ist ein weiterer häufig eingesetzter Rohstoff. Im Labor wurden Versuche mit CaO, Ca(OH)₂ und Kalziumborat als Ersatzrohstoffe durchgeführt. Es gibt natürliche Kalziumborate, die aber auf Grund ihrer Verunreinigungen nicht eingesetzt werden können. Deshalb wurde ein künstlich hergestelltes Kalziumborat

mit hoher Reinheit eingesetzt, was sich im Preis widerspiegelt. Der CO₂-Fußabdruck dieses Rohstoffs wurde noch nicht berechnet.

Für die Versuche wurde ein alkalifreies Kalziumboratglas ausgesucht, da dieses einen hohen CaO-Anteil von > 10 % im Glas aufweist. Die Ergebnisse der Einschmelzversuche mit den Rohstoffvariationen CaCO₃, CaO, Ca(OH)₂ und Kalziumborat lagen im Schwankungsbereich dieser Untersuchungsmethode, d.h. bei diesen Versuchen wurden keine signifikanten Vorteile bzw. Nachteile der möglichen Ersatzrohstoffe auf das Einschmelzverhalten festgestellt. Bei anderen Gläsern liegt der CaO-Anteil deutlich geringer, weshalb keine weiteren Untersuchungen mit dieser Labormethode durchgeführt wurde. Auffällig war noch das andere Gemengeverhalten beim Kalziumborateinsatz. Dieses Gemenge hatte ein deutlich schlechteres Rieserverhalten, was beim großtechnischen Einsatz kritisch zu betrachten ist.

Die Rohstoffe CaO und Ca(OH)₂ sind als Gefahrstoffe klassifiziert, die spezielle Maßnahmen im Labor-, Lagerungs- und Produktionsbetrieb erfordern. CaO wird als zukünftiger CO₂-neutraler Ersatzrohstoff für die Glasindustrie diskutiert. Es kann CO₂-neutral hergestellt werden, sofern das bei der thermischen Zersetzung von Kalziumcarbonat (CaCO₃) freigesetzte Kohlendioxid (CO₂) vollständig durch Carbon-Capture-Technologien abgeschieden und dauerhaft gespeichert oder weiterverwertet wird. Dieser Rohstoff wurde bezüglich Lagerung etwas näher untersucht. Besonders kritisch ist das hygroskopische Verhalten dieses Stoffes und die Reaktion mit Wasser zu bewerten, da Glasgemenge häufig mit Wasser angefeuchtet werden. Wenn Rohstoffe gelagert werden, geschieht dies nicht unter Luftabschluss. In der Abbildung 68 ist die prozentuale Gewichtszunahme von CaO nur durch die Lagerung dargestellt. Hierfür wurde CaO in ein Becherglas gefüllt. Durch die Luftfeuchtigkeit reagierte der obere Bereich des Rohstoffs, was sich einerseits durch eine Gewichtszunahme und andererseits durch Volumenzunahme auf mehr als das Doppelte zeigte (siehe Abbildung 69 und Abbildung 70). Die größte Gewichtszunahme wurde innerhalb von zwei Wochen gemessen, die nahezu linear war. Danach flachte sie deutlich ab. Die theoretische Gewichtszunahme bei der Reaktion von $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ liegt bei 32 %. Tatsächlich wurden nach 75 Tagen der Lagerung 42 % und nach 158 Tagen 56 % Gewichtszunahme gemessen. Das bedeutet, dass das entstandene Ca(OH)₂ mit dem CO₂ der Luft zu CaCO₃ weiterreagiert, was eine chemische Analyse der gelagerten Probe bestätigte.

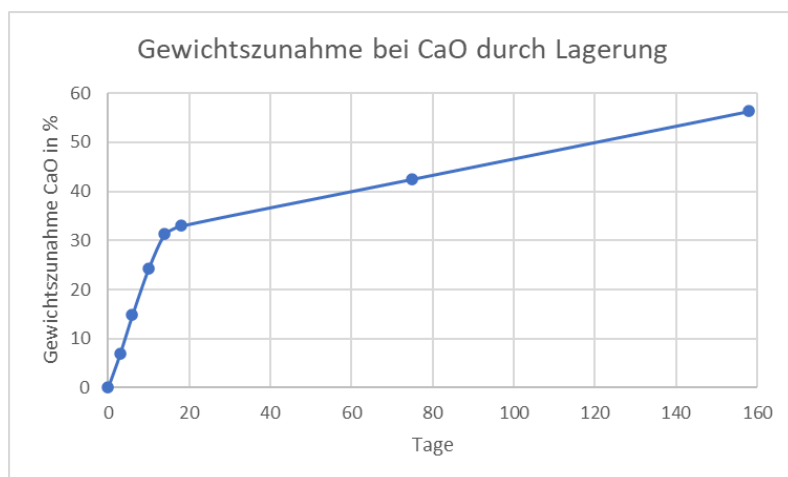


Abbildung 68:

Gewichtszunahme von CaO durch Lagerung
(Quelle: SCHOTT)

Eine Herausforderung durch die Lagerung von CaO wäre, dass es sich bei der Entnahme zur Glasgemengesynthese nicht mehr um 100 % CaO handelt, sondern undefinierte Anteile an Ca(OH)₂ und CaCO₃ enthält. Diese inhomogene Verteilung der Komponenten im Rohstoff kann nur mit aufwendiger Analytik für die Glasgemengerezeptur berücksichtigt werden. Besonders kritisch ist der in der Glasindustrie übliche Vorgang des Anfeuch-

tens des Gemenges zu bewerten, da CaO mit Wasser exotherm reagiert. Auch als Folge der Temperaturerhöhung können weitere Reaktionen wie Anbackungen erfolgen, die u.a. signifikanten Einfluss auf den Gemengetransport haben. Durch die Volumenzunahme bei der Reaktion mit der Feuchtigkeit können bei Lagerung in geschlossenen Gefäßen zusätzliche Gefahren entstehen. Das bedeutet, wenn CaO in der Glasproduktion eingesetzt werden soll, müssten erhebliche Änderungen bei Transport-, Lagerungs- und Handlingsbedingungen erfolgen. Es bleibt ein Restrisiko, da CaO beim Kontakt mit Wasser spontan unter Hitzeentwicklung reagiert.



Abbildung 69:

Veränderung des CaO-Rohstoffes bei offener Lagerung
links: Versuchsbeginn
rechts: nach 20 Tagen
(Quelle: SCHOTT)



Abbildung 70:

Veränderung des CaO-Rohstoffes bei offener Lagerung
links: Versuchsbeginn
rechts: nach 74 Tagen
(Quelle: SCHOTT)

Alternative Natriumhydroxid

Der Vorteil von NaOH ist, dass dieser bei Einsatz von erneuerbarem Strom über Chloralkali-Elektrolyse ($2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH}$) CO_2 -frei hergestellt werden kann. Allerdings ist die weltweite Nachfrage nach NaOH höher als der Bedarf am Koppelprodukt Chlor, so dass zur Herstellung von NaOH weitere klimaneutrale Verfahren benötigt werden.

Es wurden Versuche mit NaOH als Feststoff und mit NaOH-beschichtetem Sand durchgeführt. Die Na_2O -Konzentration des beschichteten Sandes betrug ca. 2 %. Für den Versuch, die Beschleunigung des Einschmelzens zu verdeutlichen, wurden Schmelzen mit einem Borosilikatglas durchgeführt. Um die Messwertschwankungsbreite bei der Bestimmung der Sandkornauflösung zu verringern, wurde ausschließlich Sand der Siebfraction 280 - 300 μm verwendet. Das Borosilikatglas wurde zur besseren Vergleichbarkeit sowohl mit derselben Sandkorngrößenfraktion als auch mit dem NaOH-beschichteten Sand unter Beibehaltung des Gesamt- Na_2O -Gehaltes bei 1.350 °C für 6 h in Labortiegeln geschmolzen und abgekühlt. Es zeigte sich ein verändertes Aufschmelzverhalten, wie in Abbildung 71 verdeutlicht wird.

Bei der Schmelze mit dem unbehandelten Sand kam es zu einer Schichtbildung aus nicht aufgeschmolzenen Sandkörnern, die bei der Schmelze mit dem beschichteten Sand nicht beobachtet wurde. Die Messungen zur Restsandkorngröße zeigten im Mittelwert einen etwas verringerten Durchmesser für die Schmelze mit dem beschichteten Sand, wie in Abbildung 72 dargestellt ist.

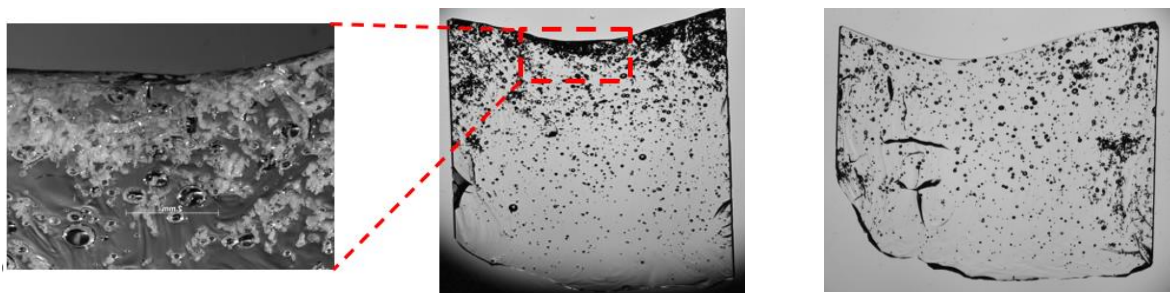


Abbildung 71: unterschiedliches Aufschmelzverhalten von unbehandeltem Sand mit Schichtbildung (links) und mit NaOH-beschichtetem Sand derselben Korngrößenfraktion (rechts) (Quelle: SCHOTT)

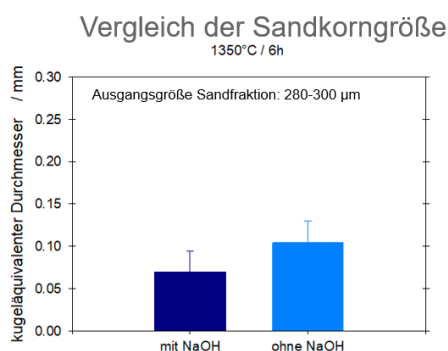


Abbildung 72:

Vergleich der Sandkorndurchmesser in einer Borosilikatglasschmelze nach 6 h bei 1.350 °C (Quelle: SCHOTT)

Im Drehrohrföfen wurde das Einschmelzverhalten von zwei weiteren Borosilikatgläsern und einem Alumosilikatglas untersucht. Als Referenz diente die jeweilige Glaszusammensetzung mit Soda (Na_2CO_3), die mit den Varianten von granuliertem NaOH und NaOH-beschichtetem Sand verglichen wurden. Es zeigten sich bei den drei untersuchten Gläsern unterschiedliche Ergebnisse. Beim Alumosilikatglas führte das granuliertes NaOH zu einer starken Schichtbildung und zu starken Inhomogenitäten, die sich als Spannungen im abgekühlten Glas äußerten. Die konnten mit gekreuzten Polarisatoren sichtbar und so qualitativ ausgewertet werden. Der NaOH-beschichtete Sand führte zwar zu einer etwas besseren Schmelzhomogenität als die Referenz, es trat jedoch eine unerwünschte Schaumbildung auf der Oberfläche auf. Beim Borosilikatglas I zeigte sich für beide NaOH-Varianten ein leicht verbessertes Einschmelzverhalten. Bei der Probe mit NaOH-beschichtetem Sand wurde eine Schaumbildung beobachtet, die bei den anderen Proben so nicht auftrat. Bei einem weiteren Borosilikatglas zeigte die Probe mit dem NaOH-beschichteten Sand ebenfalls einen etwas schnelleren Einschmelzfortschritt und auch eine geringere Blasenanzahl als die Referenz, während bei der Probe mit dem granulierten NaOH kein Unterschied zur Referenz festgestellt wurde.

Die Ergebnisse mit NaOH-beschichtetem Sand zeigen leichte Verbesserungen im Einschmelzverhalten, d.h. schnellere Sandkornauflösung und ggf. geringere Blasenanzahl, zeigen aber auch, dass es je nach Glas zu einer verstärkten und unerwünschten Schaumbildung kommen kann. Wenn granuliertes NaOH eingesetzt wird, sind die Ergebnisse stark vom untersuchten Glas abhängig – es wurden sowohl schlechtere, vergleichbare als auch bessere Ergebnisse im Vergleich zur sodahaltigen Referenz erzielt.

Die Enthalpieberechnungen zu den unterschiedlichen Rohstoffen für ein Beispielglas sind in Tabelle 11 dargestellt. Es wurden die einzelnen Prozessabschnitte und die Gesamtsumme berechnet. Das Referenzgemenge mit

Soda hat die höchste Einschmelzenthalpie. Wenn Feldspat eingesetzt werden kann, tritt erwartungsgemäß die niedrigste Enthalpie auf. Die Mengerechnungen mit NaOH liegen näher an der Referenz. Es ist zu beachten, dass bei der Beispielglasberechnung über den NaOH-beschichteten Sand nur 2 wt-% der Menge an Na₂O eingebracht wurde, für den restliche Na₂O-Anteil wurde Soda als Rohstoff verwendet. Der Einfluss der Kinetik ist bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt. Er hat aber einen signifikanten Einfluss auf das Läuterverhalten.

Tabelle 11: Enthalpieberechnungen zu gleichen Glasgemengen mit unterschiedlichen Rohstoffen (Quelle: SCHOTT)

	Enthalpie-Beiträge / KJ/Kg Glas				
	Aufheizen der Rohstoffe	Umsatz: Gemenge-->Glas (Reaktion)	Aufheizen des Glases	Aufheizen der Reaktionsgase	Einschmelzenthalpie Σ
	25°C --> 900°C	900°C	900°C --> 1600°C	900°C --> 1600°C	T _{max} =1600°C
Referenz-Gemenge (Carbonate)	1672	560	933	324	3488
Gemenge mit NaOH statt Carbonaten	1657	293	933	309	3192
Gemenge mit beschichteten Sand	1652	549	933	314	3449
Gemenge mit Feldspat	1194	569	933	107	2802

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Carbonat-Rohstoffe nicht einfach durch carbonatfreie ersetzt werden können. Durch die unterschiedlichen Einschmelzreaktionen müssen die Ersatzrohstoffe für das jeweilige Glas getestet und der dazugehörige Schmelzprozess entwickelt werden. Es gibt natriumhaltige Rohstoffe, die mit einem geringeren CO₂-Fußabdruck als Soda bzw. CO₂-neutral hergestellt werden können. Das sind Rohstoffe wie NaOH und natürliche Feldspäte/Silikate. Für einzelne Gläser konnte mit diesen Rohstoffen ein verbessertes Einschmelzen beobachtet werden. Nachteilig ist, dass bei einigen der untersuchten Gläser diese Rohstoffe das Aufschmelzverhalten stark veränderten und es zu ungewünschter Schaumbildung kam. NaOH ist ein Gefahrstoff, der durch seine Ätzwirkung massive Schutzmaßnahmen sowohl beim Handling, Lagerung als auch Prozessierung erfordert. Ohne umfangreiche Maßnahmen würden aufgrund der korrosiven Wirkung beispielsweise beim Mischprozess Verunreinigungen in das Gemenge gelangen, die negative Auswirkungen auf die Glasqualität hätten. Bei natürlichen Rohstoffen wie Feldspäten/Silikaten und auch bei aufbereiteten Recyclingstoffen sind die Nebenbestandteile und Verunreinigungen fast immer viel zu hoch für die Spezialgläser und würden die Glaseigenschaften maßgeblich negativ beeinflussen.

CO₂-Emissionen der Rohstoffe

In der Abbildung 73 sind für die Herstellung von fünf unterschiedlichen Spezialgläser die CO₂-Emission dargestellt. Sie werden vorrangig über die Glaszusammensetzungen und die damit verbundenen Energiebedarfe zum Schmelzen der Gläser bestimmt. Je höher der Anteil an hochschmelzenden Komponenten und je höher die Qualitätsanforderungen sind, desto höher ist auch der Energiebedarf für den Schmelzprozess. Der größte Anteil an der CO₂-Emission entsteht beim Schmelzprozess und wird durch fossile Brenngase verursacht. Der Anteil an elektrischer Energie wurde nicht berücksichtigt, da hier bereits Grünstrom verwendet wird. Der Abbau und die Aufbereitung der Rohstoffe verursachen ebenfalls hohe CO₂-Emissionen, die je nach Rohstoff sehr unterschiedlich ausfallen können.

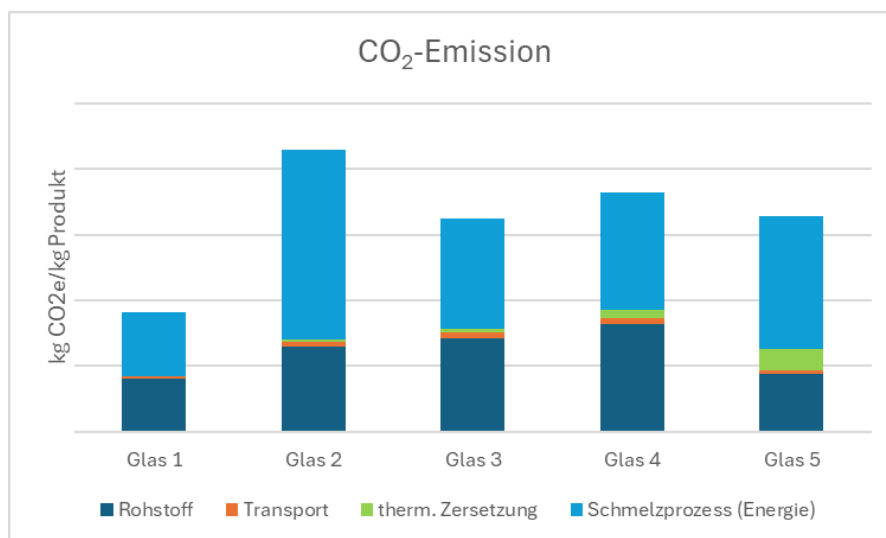


Abbildung 73:

CO₂-Fußabdruck für fünf verschiedene Spezialgläser
(Quelle: SCHOTT)

Nach der Ecoinvent-Datenbank (Datenbasis 2022/23) liegt die Spannweite beispielweise bei $\sim 0,03 \text{ kgCO}_{2e}/\text{kg}$ für Sand, während andere typische Glasrohstoffe bis zu $4,6 \text{ kgCO}_{2e}/\text{kg}$ (z.B. Natriumnitrat), mitbringen. Drastisch ist der Unterschied im Herstellungsprozess bei Li_2CO_3 . Hier liegt beträgt der Wert bei Soleaufbereitung $2,2 \text{ kgCO}_{2e}/\text{kg}$ und sogar $9,9 - 10,7 \text{ kgCO}_{2e}/\text{kg}$, wenn es aus Spodumen gewonnen wird. Bei Natriumcarbonat beträgt dieser Wert durch die Herstellung $0,9 - 1,3 \text{ kgCO}_{2e}/\text{kg}$ und durch die thermische Zersetzung werden weitere $0,41 \text{ kgCO}_2/\text{kg}$ emittiert. Für natürliches Kalziumcarbonat liegen die Werte für den Abbau und Aufbereitung $< 0,01 \text{ kgCO}_{2e}/\text{kg}$ (vorgelagerter Scope 3) und $0,44 \text{ kgCO}_2/\text{kg}$ für die thermische Zersetzung (Scope 1), was eine Gesamtemission von $0,45 \text{ kgCO}_{2e}/\text{kg}$ bedeutet. Die „carbonatfreien“ Alternativrohstoffe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. CaO bringen aktuell durch die Herstellung einen CO₂-Fußabdruck von $0,92$ bzw. $1,2 \text{ kgCO}_{2e}/\text{kg}$ mit (vorgelagerter Scope 3). Unter Berücksichtigung der benötigten Rohstoffmengen des jeweiligen Rohstoffs für denselben CaO-Gehalt im Glas würden die carbonatfreien Kalziumrohstoffe aktuell über die gesamte Prozesskette betrachtet $> 40 \%$ mehr CO_{2e} als der direkte Einsatz von CaCO_3 emittieren (ohne CCS/U bei der CaO- bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Herstellung).

Tabelle 12: CO₂-Emissionen bei Einsatz von 100 kg CaCO₃ bzw. CaO/Ca(OH)₂ für eine CaO-Menge von 56 kg im Glas

Rohstoff	Molmasse [g/mol]	Menge eingesetzt [kg]	CO ₂ -Emission aus vorgelagerten Prozessen [kgCO _{2e}]	CO ₂ -Emission aus thermischer Zersetzung [kgCO ₂]	CO ₂ -Emission gesamt [kgCO _{2e}]
CaCO ₃	100	100	1	44	45
CaO	56	56	67	--	67
Ca(OH) ₂	74	74	68	--	68

Im Vergleich zu den Schmelzprozess- und Rohstoffherstellungsemissionen fallen bei den Spezialgläsern die Emissionen durch Einsatz von Carbonaten (thermische Zersetzung) und Transport an der Gesamtemission relativ gering aus.

4.5 Versuche in der Technikumsanlage (SCHOTT)

Aufbauend auf die Ergebnisse der zuvor beschriebenen Brenneruntersuchungen wurde eine Versuchswanne für die H₂-Versuche im Technikum geplant, konstruiert und aufgebaut, die vollkontinuierlich (24/7-Betreuung) während der Versuchsdauer von mehreren Wochen betrieben wurde. Unter realistischen Schmelzbedingungen sollten die Einflüsse von 100 % H₂-Oxy- und Erdgas-H₂-Oxy-Mischbefeuerung auf den Glasschmelzprozess

untersucht werden. Die wichtigsten Kriterien waren die Veränderungen der Glasqualität, Prozessstabilität, Prozessführung, Energie- und CO₂-Bilanz und Schadstoffemissionen. Um ein möglichst repräsentatives Bild über das Spezialglasspektrum zu erhalten, wurden mehrere Gläser mit unterschiedlichen Sensitivitäten auf Feuchtigkeit, Verdampfungsneigungen und Strahlungswärmeabsorptionsverhalten untersucht. Hinsichtlich einer möglichen Veränderung der Glaseigenschaften durch den Einsatz von H₂-Brennern kommt v. a. der veränderten Ofenatmosphäre (erhöhter Partialdruck von H₂O) durch die Wasserstoffbrenner eine wichtige Bedeutung zu. Es ist eine höhere Wasseraufnahme in das Glas zu erwarten. Der Wassergehalt des Glases beeinflusst wesentliche prozess- und produktspezifische Glaseigenschaften wie bspw. Viskosität, Dichte, Brechungsindex und Absorption [22-24].

Die H₂-Versorgung für die kontinuierlichen Versuche im Technikum wurde mit einem Druckgasbehälter mit einem Füllvolumen von 2.435 Normkubikmeter H₂ bei 20 bar Überdruck sichergestellt. Die Planungen und der Aufbau für den ersten Labmelterversuch wurden im Dezember 2022 abgeschlossen und 2023 starteten die Versuche. Die kontinuierlich betriebene Schmelzwanne (Feuerfest-Labmelter) ermöglichte, den Einfluss einer H₂-Oxy-Beheizung auf den Schmelzprozess und die Glaseigenschaften detaillierter zu untersuchen. Der Labmelter bestand aus einem Einschmelz- und einem Läuterbereich, die jeweils über Elektroden und einem Brenner beheizt wurden. Des Weiteren wurde ein Rührer installiert, um die Proben so gut wie möglich für die analytischen Untersuchungen zu homogenisieren. Die untersuchten Proben hatten eine sehr gute Homogenität, was sich in einer geringen Schwankungsbreite der Messergebnisse widerspiegelte. Um das Prozessverständnis zu vertiefen, wurde eine Vielzahl an Thermoelementen in unterschiedlichen Positionen und Höhen verbaut. Darüber hinaus wurde mit einer Ofenraumkamera der Gemenge-Einlegebereich dauerhaft überwacht. Der Vorteil bei diesem Aufbau ist, dass sowohl der Brenner im Einschmelzbereich als auch der Brenner im Läuterwannenbereich separat eingestellt und mit unterschiedlichen Brenngasen als Gas-Oxy-Beheizung betrieben werden konnten. Das ermöglicht die Untersuchungen des Einflusses der Ofenraumatmosphäre auf das Glas in den beiden Bereichen mit 100 Vol.-% Erdgas, 100 Vol.-% H₂ und mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.

Die Schmelzwanne umfasste ein Glasvolumen von ca. 90 Litern. Die jeweilige Prozessparametereinstellung musste mehrere Tage unverändert beibehalten werden, da eine Stationarität (z.B. im Wassergehalt oder der Glasqualität) erst nach mehrfachem Glasaustausch bei der jeweiligen Fahrweise nahezu konstant war und sich so zuverlässig Korrelationen zwischen Prozessparameter und Glaseigenschaften ermitteln ließen. Weiterhin wurden bei jeder Änderung der Befuerung in dem jeweiligen Wannenbereich Tauchmessungen zur Bestimmung des Temperaturprofils durchgeführt. Die Glasqualität bzw. Defektanzahl wie Blasen wurde während der gesamten Versuchsdauer mit einer Kamera am ablaufenden Glasstrang kontinuierlich erfasst. Es wurden stündlich Proben genommen, um auch nachträglich bestimmte analytische Fragestellungen klären und auch die automatische Blasen- und Reliktzählung mit einer Handzählung abgleichen zu können.

Es wurden jeweils zwei unterschiedliche Gläser aus den Familien der Alumosilikat- und der Borosilikatgläser getestet. Diese Gläser unterschieden sich auch in der Art der Läutermittel. Zu Beginn jeder Versuchsreihe wurde für das jeweilige Glas ein Referenzsetting mit Erdgas eingestellt und nach drei Tagen die Vergleichsproben im stabilen Prozesszustand entnommen und analysiert. Für die H₂-Versuche wurden die jeweiligen Oberofentemperaturen, sowie die Elektrodenleistungen konstant gehalten und derselbe λ -Wert an den Brennern eingestellt, um so dieselben Glastemperaturen wie beim entsprechenden Referenzglas zu erhalten. Die durch den Wasserstoff ersetzte Energie führt bei gleicher Elektrodenbeheizungsleistung zu sehr vergleichbaren Temperaturen im Oberofen und im Glas wie bei reiner Erdgasbefuerung. Für dieselben Oberofentemperaturen wurden gleiche Leistungen bei den verschiedenen Brenngasen Erdgas, 35 Vol.-% und 100 Vol.-% H₂ benötigt. Es sei hier erwähnt, dass bei gleicher Leistung von Erdgas und H₂ der ca. 3,3-fache Volumenstrom an H₂ durch

denselben Querschnitt des Brenners gefördert wird, was einen Anstieg der Austrittsgeschwindigkeit nach sich zieht. Daher wirkt die Wasserstoffflamme stets kompakter und weniger „weich“ als die Erdgasflamme. Trotz des höheren Gasvolumens bei der Wasserstoffverbrennung konnten keine Probleme bzgl. zu hoher Flammentemperaturen oder Flammenverlängerung beobachtet werden. Die Flammenlänge erschien sogar bei der H₂-Verbrennung etwas kürzer zu sein als bei der Erdgasverbrennung. Bei 100 Vol.-% H₂ war die Erkennbarkeit der Flamme schlechter als bei der Erdgasbefeuerung, aber dennoch eine ausreichende Sichtbarkeit gegeben. Es wurden keine signifikanten Unterschiede beim Wärmeübertrag der verschiedenen Flammen ins Glas gemessen, was die Berechnungen und Vergleiche der feuerungstechnischen Wirkungsgrade bestätigt. Für die Erdgasbefeuerung wurde ein feuerungstechnischer Wirkungsgrad von 78,1 % und für die H₂-Befeuerung von 78,8 % ermittelt.

Das Borosilikatglas 1 wurde mit 100 Vol.-% H₂ und Erdgas als Referenz geschmolzen. Die gemessenen Glaseigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Dichte, linearer Ausdehnungskoeffizient (bis 300 °C), Blaseninhalte zeigten keine signifikanten Unterschiede. Die automatische Defektdetektion zeigte bei diesem Glastype eine deutlich erhöhte Fehleranzahl (Verdopplung) bei der H₂-Befeuerung im Vergleich zur Erdgas-Befeuerung. Die Ursache könnte eine verstärkte Wasserzersetzung an den Platinbauteilen sein, was zu einer erhöhten Blasenbildung führt. Es wurde durch die H₂-Befeuerung ein deutlich erhöhter Wassereintrag in das Glas gemessen. Der Wassergehalt war bei diesem Glas durchschnittlich um 15 % erhöht, der maximale Eintrag wurde mit 20 % detektiert. Der höhere Wassergehalt kann zu verstärktem Reboil in Platinbauteilen führen (Zersetzung von H₂O). Dies wurde mit einer vergleichenden p(O₂)-Messung überprüft. Der gemessene p(O₂) am Platin-Tiegelrand (PtRh10) war mit der H₂-Befeuerung erschmolzenen Probe um 26 % geringer als bei der mit Erdgas-Befeuerung erschmolzenen Probe und auch die Differenz der p(O₂) gemessen am Tiegelrand und in der Mitte des Tiegels war um 2 % erhöht. Dies bestätigt die verstärkte H₂O-Zersetzung am Tiegelrand aufgrund des höheren H₂O-Gehalts des Glases. Es ist somit mit einer erhöhten Reboilanfälligkeit in Platin-Systemen bei der Verwendung von H₂ als Brenngas zu rechnen.

Beim Borosilikatglas 2 führten die Verdampfungsprodukte aufgrund der geringen Versuchswannengröße zu einer erhöhten Korrosion der Stahlbauteile wie Einlegemaschine und Ofenraumsonde, die sich sowohl in der Farbe der Proben als auch in der chemischen Analyse des Glases widerspiegelte. Die Korrosion der Stahlbauteile war allerdings kein spezifisches Problem der H₂-Verbrennung bzw. es konnte keine erhöhte Korrosion bei einer H₂-Verbrennung festgestellt werden. Die automatische Defektdetektion zeigte diesmal keinen signifikanten Unterschied zwischen den Beheizungsvarianten. Ebenso waren die chemischen Analysen zur Zusammensetzung der Gläser und Verdampfungsrate von Glaskomponenten sowie die Messergebnisse zu Transmission (VIS-Bereich) unauffällig zwischen Erdgas-, Misch- und H₂-Befeuerung. Beim Wassergehalt hingegen wurden signifikante Unterschiede gefunden.

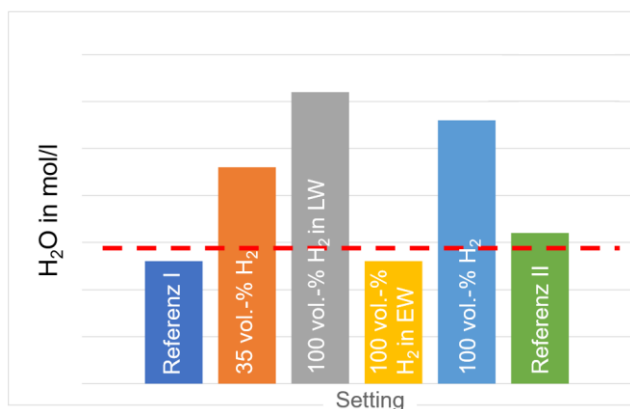


Abbildung 74:

*Einfluss des H₂-Gehaltes der Brenneratmosphäre auf den Wassergehalt der Borosilikatglasproben bei den verschiedenen Versuchsbedingungen
(Quelle: SCHOTT)*

In der Abbildung 74 ist der erhöhte H₂O-Gehalt bei der H₂- und Mischgasbefeuerung erkennbar. Die Erhöhung des Wassergehaltes liegt bei 3-5 %. Der Wassereintrag scheint bei diesem Borosilikatglas ausschließlich über den Läuterbereich (LW) zu erfolgen, was der Vergleich des H₂O-Gehalts bei 100 Vol.-% H₂ in LW und Einschmelzbereich (EW) mit ausschließlich 100 Vol.-% H₂ in der LW zeigt. Der Vergleich von 0 Vol.-% H₂ in EW und LW mit der 100 Vol.-% H₂ in der EW bestätigt dieses Ergebnis. Dieses Ergebnis ist ungewöhnlich.

Beim Alumosilikatglas 1 zeigte die automatische Defekterkennung keinen signifikanten Unterschied zwischen der Erdgas-Referenz und 100 Vol.-% H₂. Es wurde durch die H₂-Oxy-Befeuerung der Wassergehalt im Glas um durchschnittlich 5 % im Vergleich zum Referenzglas mit Erdgas-Oxy-Befeuerung erhöht. Die Erhöhung des Wassergehalts erfolgt maßgeblich über die H₂-Befeuerung im Einschmelzbereich. Wenn nur die Läuterwanne mit H₂-befeuert wurde, erhöhte sich der Wassergehalt im Glas nur minimal. Für den genauen Mechanismus des Wassereintrags, insbesondere im Zusammenhang mit den verwendeten Rohstoffen besteht noch weiterer Forschungsbedarf. Die Ergebnisse der RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) zeigten keine signifikanten Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung. Ebenfalls waren die Ergebnisse zur Viskosität, linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich vergleichbar.

Beim Alumosilikatglas 2 wurden auch die Rohstoffe variiert, um die zuvor im Labor erhaltenen Ergebnisse in der Technikumswanne zu verifizieren. Es wurde ein Carbonatrohstoff gegen einen Silikatrohstoff ausgetauscht. Die Laborergebnisse zeigten, dass mit der Verringerung des Carbonatanteils sich zwar weniger Blasen an der Oberfläche sammelten, sich aber die Blasenanzahl im gesamten Probenvolumen erhöht hatte. Deshalb wurde in dem kontinuierlichen Technikumsversuch geprüft, welchen Einfluss diese Blasenverteilung auf die Fehlerrate hatte. Weiterhin wurde untersucht, inwieweit sich der Energiebedarf durch die Rohstoffänderung verändert. Dafür wurde die Oberofentemperatur und der Eintrag an elektrischer Beheizung konstant gehalten und der Gasbedarf ermittelt. Es zeigten sich Unterschiede im Energiebedarf im Einschmelzbereich. Das Gemenge mit dem Carbonat benötigte ca. 0,7 m³/h weniger Erdgas als das Gemenge mit dem Silikat. Im Läuterwannenbereich wurde der gleiche Gasverbrauch ermittelt. Die automatische Fehlererkennung, bestätigt durch die Handzählung, zeigte einen deutlichen Unterschied bei den Versuchsergebnissen der beiden Rohstoffvarianten. So lag die Fehlerrate der Glasschmelze mit Silikatgemenge um ca. 40 % und somit signifikant niedriger als mit dem Carbonatgemenge. Die Bilder der Ofenraumsonde zeigten eine Schaumbildung bei Einsatz des Carbonatgemenges, die bei Einsatz des Silikatgemenges nicht in dieser Stärke zu sehen war. Durch diese Isolationsschicht (Schaumschicht) gelangte weniger Wärmeenergie in die Schmelze, was auch den geringeren Gasbedarf für gleiche Oberofentemperaturen im Einschmelzbereich erklärte und sich gleichzeitig in einer niedrigeren Glasterperatur im Einschmelzbereich widerspiegelte. Um die Ergebnisse aus den Laborversuchen zu verifizieren, mussten die Rohstoffvarianten mit gleichem Energieeintrag geschmolzen werden, d.h. hier mussten unterschiedliche Prozesseinstellungen gewählt werden, um die Auswirkungen der Rohstoffänderung hinsichtlich Blasenanzahl besser vergleichen zu können. Die Auswertung der Transmissionsmessungen ergab einen signifikanten Unterschied in der UV-Kante. Die Spektrenentfaltung zeigte, dass es Unterschiede im Redoxzustand vom Eisenoxid gab. Die Gemengevariante mit Silikat hatte einen deutlich höheren Fe²⁺-Anteil.

Es wurden für dieses Glas die Erdgasreferenzeinstellung und die Variante mit 35 Vol.-% H₂ durchgeführt und ausgewertet. Die chemische Zusammensetzung, die Transmission (VIS) und auch der Wassergehalt zeigten keine signifikanten Unterschiede.

Im März 2023 kam es zu einem ungeplanten Glasaustritt aus der Technikumswanne, weshalb die Versuche abgebrochen werden mussten. Das letzte Versuchsglas korrodierte das Wannenmaterial bei den Versuchsbedingungen so stark, dass Glas zwischen Wannenwand und Isolierung lief.



Abbildung 75:

Abbau des Labmelters: Glasaustritt an beiden Seiten (zwischen Wannenmaterial und Isolierung)
(Quelle: SCHOTT)

Die Schadensanalyse ergab, dass der äußere Teil der Versuchsanlage wie Stahlbau, Wasserzuleitungen, elektrische Anschlüsse, Mikrowellenteile etc. wieder verwendet werden konnte und „nur“ der Feuerfestaufbau erneuert werden musste, um die geplanten Versuche mit Mikrowellenbeheizung fortsetzen zu können.

Zusammenfassung der Wasserstoffversuche

Die Ergebnisse zeigen, dass es bei allen untersuchten Gläsern zu einer Erhöhung des Wassergehaltes im Glas bei einer H_2 -Oxy-Befuerung kam. Die Höhe des Wassereintrags ist vom jeweiligen Glastype abhängig. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass bei den meisten Gläsern der maßgebliche Wassereintrag über die H_2 -Befuerung im Einschmelzbereich kam. Bei einem Borosilikatglas hingegen wurde der Wassergehalt über die Befuerung im Läuterbereich verursacht. Die genauen Begründungen für die sensitivere Auswirkung im Einschmelzbereich konnten in diesem Projekt nicht geklärt werden. Unter Umständen ist die niedrige Sensitivität in der Läuterwanne auf das verhältnismäßig kleine Oberflächen-/Volumenverhältnis zurückzuführen.

Als Ergebnis der untersuchten Gläser mit Erdgas- und H_2 -Befuerung lässt sich zusammenfassen:

- Die eingesetzten Brenner konnten sowohl mit Erdgas als auch mit Mischgas und H_2 betrieben werden, d.h. eine prinzipielle Eignung der Brenner ist gegeben.
- H_2 -Oxy-Flamme war schlechter sichtbar als Erdgas-Oxy-Flamme, aber Sichtbarkeit war noch ausreichend.
- Bei allen untersuchten Gläsern im Technikum konnten im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede in der Wärmeübertragung zwischen Erdgas- und H_2 -Flammen festgestellt werden, was zu konstanten Leistungseintrag über die Brenner unabhängig vom Brennmedium führte. D.h. es wurden keine signifikanten Unterschiede im feuerungstechnischen Wirkungsgrad festgestellt. Einsparung von 2,1 kg CO_2 pro Normkubikmeter bei Ersatz von Erdgas durch grünen H_2 sind möglich.
- Die Versuchsergebnisse der H_2 -Befuerung weisen auf keine NO_x -Erhöhung gegenüber der Erdgasbefuerung hin. Das entstandene NO_x stammt vorrangig von der Falschlufteintrag und dem Rest- N_2 aus der Sauerstoffherstellung sowie aus Rohstoffen, wenn Nitrate eingesetzt wurden. Ein Überdruck in der Schmelzanlage ist wichtig, um den Falschlufteintrag zu minimieren.
- Der eingetragene Wassergehalt in das Glas ist vom jeweiligen Glastype abhängig. Bei den durchgeführten Versuchen lag er zwischen 3 und 20 %.
- In Abhängigkeit vom Glas bzw. Rohstoffe wird der erhöhte Wassergehalt über den Einschmelzbereich und teilweise auch über die Läuterbereich eingetragen. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um den Eintragsmechanismus zu klären.
- Keine signifikanten Änderungen wurden bei Dichte, CTE, Zusammensetzung (RFA), Transmission (VIS) bei den untersuchten Gläsern durch die H_2 -Befuerung ermittelt.
- Aussagen zur Langzeitstabilität (z.B. für Feuerfestmaterialien, Anlagenteile, Glaseigenschaften im Produkt, Prozesse) sind ohne längere Versuche an Produktionswannen nicht möglich.

Die Untersuchungen zu den Wasserstoffversuchen wurden im Jahr 2023 abgeschlossen. Der notwendige nächste Schritt sind Versuche über mehrere Monate an Produktionswannen, um den Einfluss der H₂-Oxy-Beheizung hinsichtlich Wassereintrag ins Glas, Produkteigenschaften, Prozessveränderungen und die Langzeitauswirkungen durch die veränderte Ofenatmosphäre auf Anlagenbauteile zu ermitteln, bevor eine dauerhafte Umsetzung in der Produktion erfolgen kann. Für eine Bewertung der Auswirkungen auf die Glaseigenschaften im Produkt sind für viele Spezialglaswendungen auch Heißformgebungs- und ev. auch Nachverarbeitungsprozesse notwendig, weshalb diese Versuche an einer Produktionsanlage durchgeführt werden müssen.

4.6 Abgasemissionen (GWI/SCHOTT)

Berechnung zu Stoffmengenbilanzen und NO_x

Zur Berechnung der Stoffmengenbilanzen wurden alle Stoffmengenströme in und aus der Brennkammer berücksichtigt, die in Abbildung 76 dargestellt sind. Stoffmengenströme in die Brennkammer sind der zugeführte Sauerstoff und das zugeführte Brenngas (100 Vol.-% Erdgas; 100 Vol.-% H₂ oder 35 Vol.-% H₂ in Erdgas), sowie ein unbekannter Stoffmengenstrom an Falschluff. Der einzige Stoffmengenstrom aus der Brennkammer ist das Abgas. Es wird angenommen, dass eine Undichtigkeit der Brennkammer (und auch an allen Leitungen bis zum Messsystem für das Abgas) ausschließlich zu einer Infiltration von Luft in das System führt bzw. dass kein Gas aus dem System entweicht. Die Erdgaszusammensetzung wird über ein Prozess-Gaschromatograph (GC) erfasst und der zugeführte Sauerstoff (medizinischer Sauerstoff) als 100 Vol.-% rein angenommen. Eine Ausnahme bilden Versuche mit Brenner 5, bei denen bewusst 2,5; 5 und 7,5 Vol.-% N₂ dem Sauerstoff bei einer H₂-Verbrennung zugesetzt wurden.

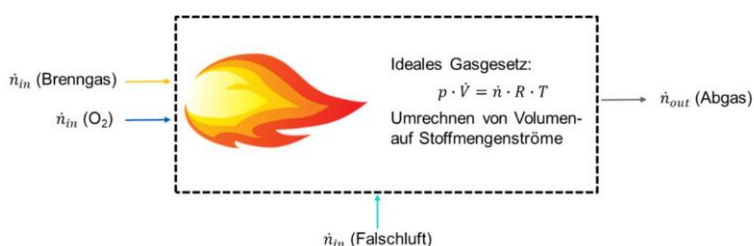


Abbildung 76:

Stoffmengenströme in und aus der Brennkammer

(Quelle: SCHOTT)

Die Versuche wurden am GWI im August (Brenner 1 und 2) und im November 2021 (Brenner 3 - 5) durchgeführt, weshalb für die Berechnungen unterschiedliche Werte der absoluten Luftfeuchtigkeit und folglich auch der Luftzusammensetzung (N₂, O₂, Ar, CO₂, H₂O) berücksichtigt wurden. Durch die exakte Bestimmung der Erdgaszusammensetzungen und den Messungen der Volumenanteile von CO₂, O₂, NO, NO₂ sowie CO im trockenen Abgas wurde der Stoffmengenstrom an Falschluff über die Messgröße CO₂ oder O₂ berechnet. Dabei muss beachtet werden, dass bei einer reinen H₂-Verbrennung der Falschluffstrom ausschließlich über den O₂-Volumenanteil sinnvoll berechnet werden kann. Bei der Erdgas- und Mischgasverbrennung ist die Berechnung des Falschluffstroms über den gemessenen CO₂-Anteil die genauere/bevorzugte Variante (geringere Fehlerverstärkung). Bei allen Brennern wurde folgendes ausgewertet:

- Die gemessenen O₂- und CO₂-Anteile im trockenen Abgas im Vergleich zu den theoretischen Werten bei einer idealen Verbrennung. Die Differenzen dienen zur Berechnung der Falschluff.
- Der berechnete NO_x-Wert in mg/MJ Brennerleistung, ideal (ohne Falschluff) sowie mit korrigierter Falschluff (auf Basis CO₂- bzw. O₂-Messwert).
- Der berechnete NO_x-Wert mit korrigierter Falschluff aufgetragen gegen den in die Brennkammer eingebrachten N₂-Normvolumenstrom, als Summe von Falschluff und N₂ im Brenngas (bei Erdgas).

Beim Brenner 5 wurde zudem noch gezielt ein N₂-Volumenstrom in den Sauerstoffstrom eingebracht. In der Abbildung 77 sind exemplarisch die Auswertungen für Brenner 1 und 5 aufgeführt. Es wurden die gemessenen O₂- und CO₂-Werte im trockenen Abgas den theoretischen bei einer idealen Verbrennung bei verschiedenen Brennerleistungen und λ -Einstellungen gegenübergestellt.

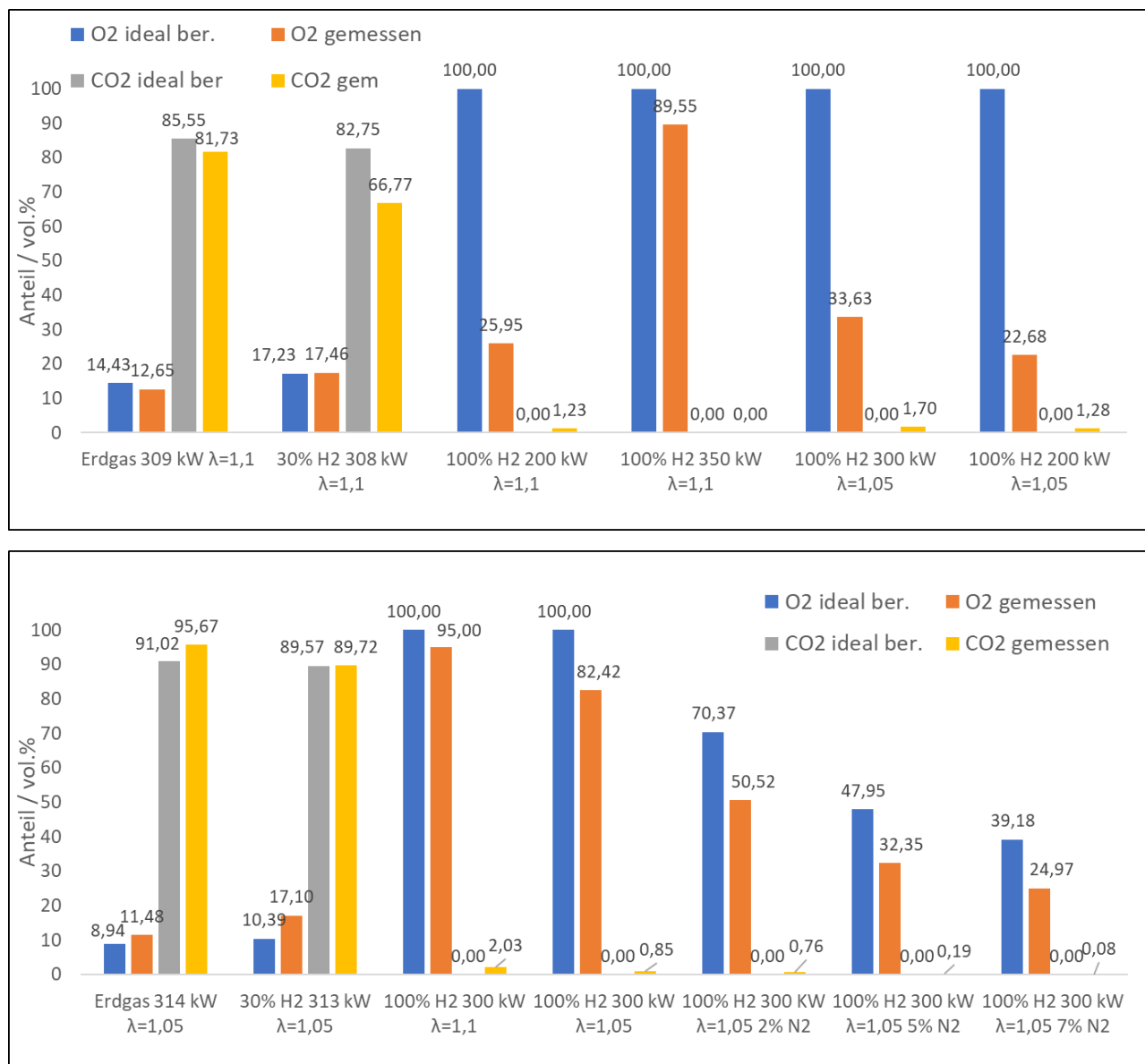


Abbildung 77: Gegenüberstellung der theoretischen und gemessenen O₂-/CO₂-Werte bei unterschiedlichen Brenngasen und Einstellungen für Brenner 1 (oben) und 5 (unten). (Quelle: GWI/SCHOTT)

Bei der Versuchsdurchführung war aufgefallen, dass es innerhalb der Versuchslaufzeit zu größeren Abweichungen zwischen den theoretischen und gemessenen O₂-Werten kam. Bei den mit Brenner 1 zuerst durchgeführten Messungen mit den Einstellungen 100 Vol.-% H₂ (350 kW; $\lambda = 1,1$) wurde anstelle des theoretischen Wertes von 100 Vol.-% ein O₂-Gehalt von 90 Vol.-% gemessen und im späteren Versuchsverlauf ebenfalls bei 100 Vol.-% H₂ (200 kW; $\lambda = 1,1$) von nur noch 23 Vol.-% (s. Abbildung 77 oben). Dies konnte nicht über die geänderten Brenneinstellungen erklärt werden. Die Brennkammer besteht aus mehreren Modulen und aufgrund der thermischen Ausdehnung und der langen Versuchsdauer bildeten sich kleine Spalten, durch die zunehmend mehr Falschlufft in die Brennkammer gelangte. Es konnte mit den Versuchseinstellungen kein aus-

reichender Überdruck erzeugt werden, der die Falschluftezufuhr unterbunden hätte. Alle Abweichung der gemessenen CO_2 und O_2 -Konzentration im Abgas, von einer idealen Verbrennung berechneten Konzentration ausgehend, können fast vollständig auf Falschlufteinträge zurückgeführt werden, welche unterschiedlich hoch bei den Versuchen ausgefallen sind. Die CO_2 und O_2 -Konzentrationsmessungen bietet jedoch die Möglichkeit, den Falschlufteintrag bzw. den hierdurch eingebrachten N_2 zu berechnen.

In der Abbildung 78 sind die NO_x -Werte gegenüber dem Gesamt- N_2 -Eintrag in Normkubikmetern für die einzelnen Brenner aufgeführt. Der Gesamt- N_2 -Eintrag war beim ersten Versuch mit Brenner 1 am höchsten, und nahm sukzessive bis zum letzten Brennertest ab. Grund dafür war die eingezogene Falschlucht, deren Eintrittsöffnungen identifiziert und vor dem nächsten Versuch abgedichtet wurden. Erst beim letzten Versuch mit Brenner 5 konnte die Falschlucht fast vollständig eliminiert werden, es wurde bei der H_2 -Verbrennung nur noch ein geringer Wert von 5 mg/MJ NO_x gemessen. Da die Menge der Falschlucht anhand der Abgaswerte gut berechnet werden konnte und dies zu aussagekräftigen Versuchsergebnissen führte, wurden diese aufwändigen Versuche nicht wiederholt.

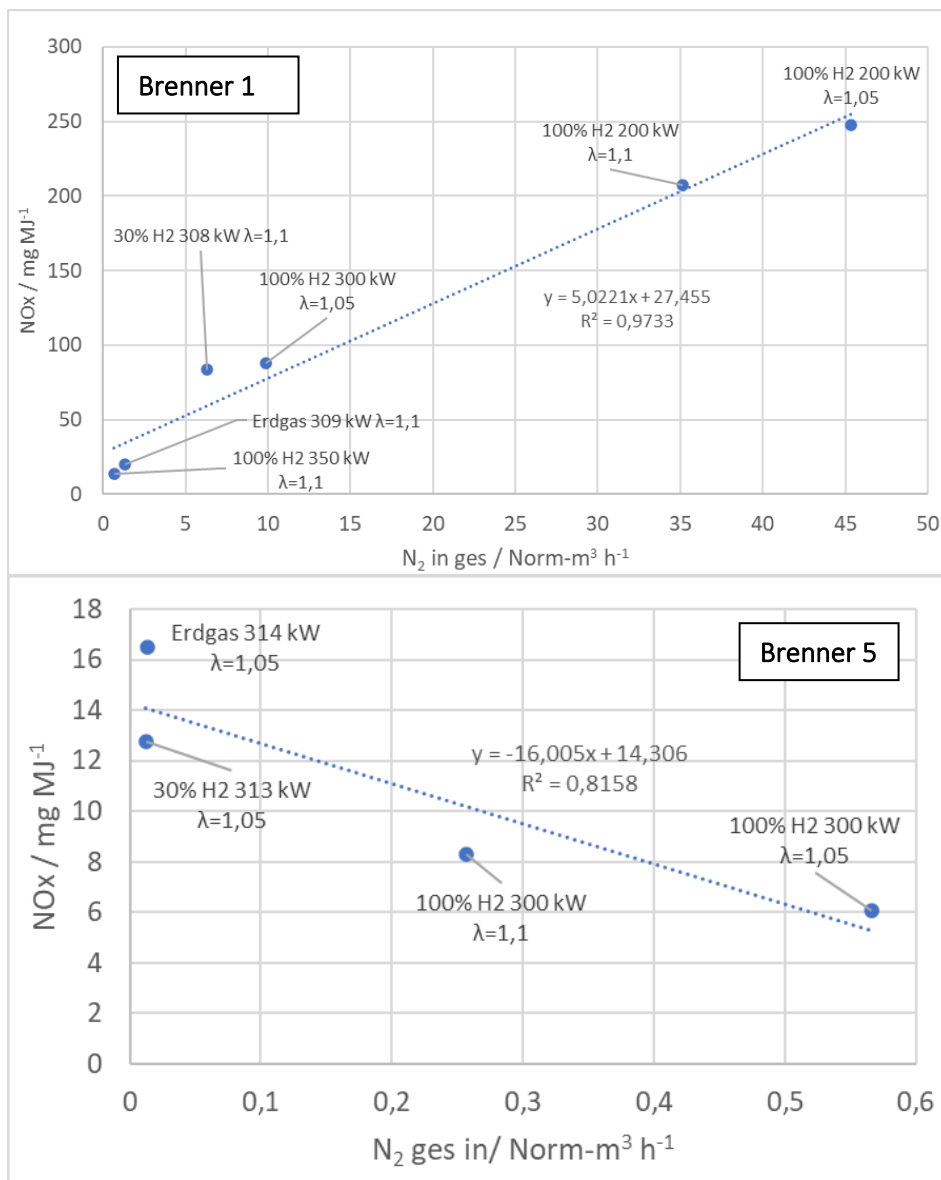


Abbildung 78:

Gemessene NO_x -Gehalte in Abhängigkeit vom N_2 -Eintrag im Brennraum für verschiedene Brenner und Brenneinstellungen oben: Brenner 1 unten: Brenner 5 (Quelle: GWI/SCHOTT)

Die Messergebnisse zu den Versuchseinstellungen mit Brenner 1 - 4 zeigten eine zu erwartende positive Korrelation zwischen NO_x -Werten im Abgas und zugeführter N_2 -Menge. Es ist jedoch kein Zusammenhang mit den

Brenneinstellungen wie Brennerleistung oder λ -Wert erkennbar. Bei Oxy-Fuel-Verbrennungen ist der NO_x -Wert sehr sensitiv auf den N_2 -Eintrag, weshalb dieser Effekt überwog. Bei Brenner 5 fällt auf, dass die Korrelationsgerade einen „negativen“ Anstieg hat. Hier ist es gelungen, einen sehr geringen Falschlufteintrag zur gewährleisten bzw. die Brennkammer gut abzudichten. Bei der H_2 -Verbrennung war der Falschlufteintrag höher, was an den gestiegenen N_2 -Eintragsmessungen erkennbar ist. Es sei nochmals erwähnt, dass bei H_2 -Verbrennungen der gesamte N_2 -Eintrag ausschließlich durch Falschlufteintrag zu Stand kommt, während bei der Erdgasverbrennung das Erdgas selbst einen N_2 -Anteil aufweist. Diese Tatsache erklärt, dass Brenner 5 eine negative Korrelation mit der Gesamt- N_2 -Eintragsmenge hat, da N_2 im Erdgas kritischer bezüglich der NO_x -Bildung ist. Hier ist der N_2 vornehmlich im heißen Kern der Flamme vorhanden. Bei Falschlufteintrag ist der N_2 -Eintrag undefiniert bzw. kann nicht lokalisiert werden. Ein signifikanter Einfluss der Brenneinstellungen auf die NO_x -Werte konnte selbst bei diesen niedrigen Absolutwerten nicht abgeleitet werden.

Bei den Versuchen mit Brenner 5 und 100 Vol.-% H_2 -Verbrennung (300 kW Brennerleistung; $\lambda = 1,05$) wurden gezielt definierte Mengen an N_2 zugegeben und es konnte eine sehr gute Korrelation zwischen N_2 -Beimischung und NO_x -Werten im Abgas erhalten werden (Abbildung 79). Das zeigt aber auch, welchen überproportional großen Einfluss Falschlufteintrag bzw. der N_2 -Eintrag auf die NO_x -Emissionen hat.

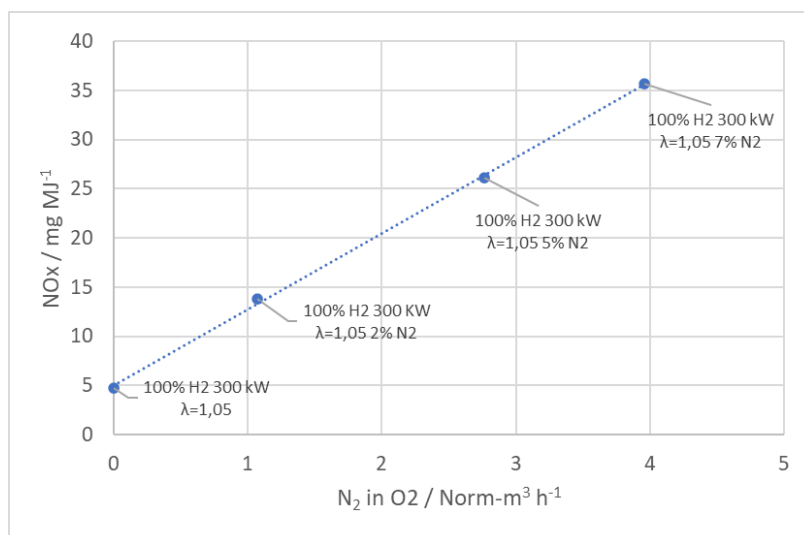


Abbildung 79:

Korrelation der gemessenen NO_x -Gehalte in Abhängigkeit des definiert zugeführten N_2 -Eintrags durch Beimischung
(Quelle: GWI/SCHOTT)

Alle Messergebnisse wurden bezüglich NO_x -Emission in Abhängigkeit vom N_2 -Eintrag und hinsichtlich der verwendeten Brenngase (0 Vol.-%, 30 Vol.-%, 100 Vol.-% H_2) klassifiziert. Die Ergebnisse der fünf untersuchten Brenner sind prinzipiell vergleichbar und es wurden keine drastischen Unterschiede bzgl. NO_x -Werten und Brennerdesign gefunden. Die Auswertung der Messergebnisse zeigt auch, dass weder die Brennerleistung (200 – 370 kW) noch die Luftzahl λ im Bereich von 1,05 - 1,1 einen signifikanten Einfluss auf die NO_x -Konzentration im Abgas hat.

Zusammenfassung

Es wurden fünf verschiedene Brennerkonzepte der 300 kW-Leistungsklasse in der Brennkammer am GWI auf Eignung für Erdgas-Wasserstoffgemische (30 Vol.-% H_2 -Beimischung) sowie 100 Vol.-% H_2 im Vergleich zum Erdgasbetrieb und auch hinsichtlich Schadstoffemissionen untersucht. Die untersuchten Brenner sind alle prinzipiell für den H_2 -Oxy- als auch für den H_2 -Beimischungsbetrieb geeignet. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte kein signifikanter Einfluss der unterschiedlichen Brennerdesigns auf die NO_x -Emissionen festgestellt werden; der Stickstoffeintrag in die Brennkammer durch Falschlufteintrag hatte einen erheblich stärkeren Einfluss.

Dies bestätigten die Versuche zum kontrollierten Stickstoffeintrag im H₂-Betrieb, als dem reinen Sauerstoff definierte Stickstoffmengen zugesetzt wurden. In diesem Zusammenhang hat H₂ gegenüber Erdgas das Potenzial, NO_x-Emissionen zu mindern, da H₂ als Brenngas keine N₂-Verunreinigungen im Gegensatz zu Erdgas aufweist (Erdgas-H-Gas: ca. 0,7 - 1,1 Vol.-% N₂). Die Ergebnisse unterstreichen aber auch, wie wichtig es ist, den Eintrag von Falschluf in die Brennkammer bzw. Schmelzwanne zu vermeiden sowie sehr reinen O₂ für die Verbrennung zu verwenden. Das ist insbesondere bei Verwendung von Sauerstoff aus Luftzerlegungsanlagen relevant.

Abgasmessungen bei den Versuchsschmelzen im Technikum

Eine Staubmessung und eine Analyse der Verdampfungsprodukte (Kondensate) fand über das Durchleiten eines definierten Abgasvolumenstroms durch einen Quarzglasfilter und Waschflaschen am Ende der Settings Erdgas- und H₂-Oxy-Verbrennung statt. Bei den untersuchten Gläsern wurde keine erhöhte Verstaubung oder Verdampfungsrate aufgrund der H₂-Oxy-Befeuernng bei diesen Technikumsversuchen beobachtet. Das Ergebnis der RFA-Messungen der Glaszusammensetzungen wird durch diese Abgasanalysen bezüglich Verstaubung und Kondensate bestätigt.



Abbildung 80:

Waschflaschen am Labmelter
(Quelle: SCHOTT)

Des Weiteren wurden die CO₂- und NO_x-Werte im Abgas sowohl bei einem Borosilikatglas als auch bei einem Alumosilikatglas gemessen und in der folgenden Abbildung 81 dargestellt.

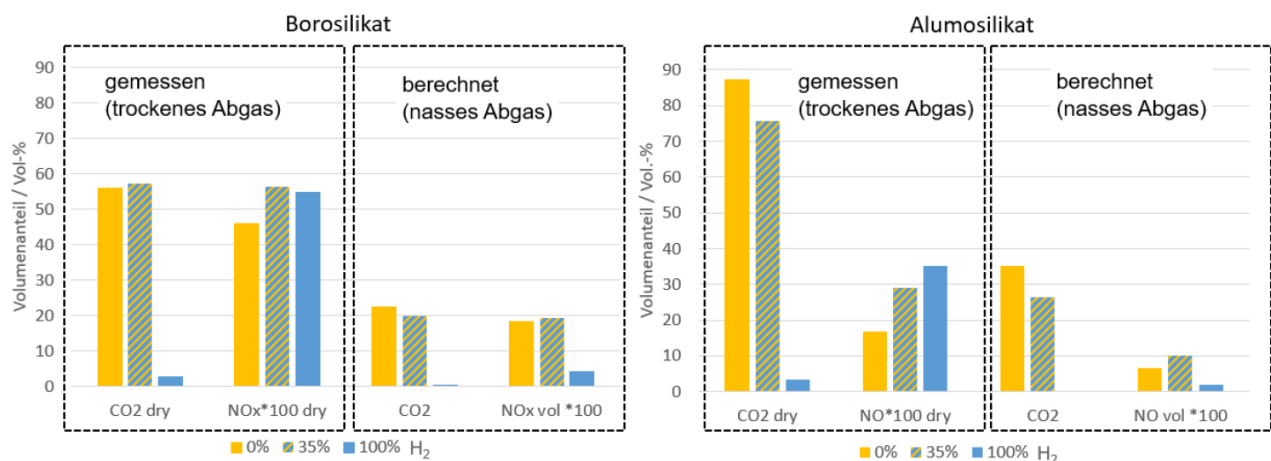


Abbildung 81: CO₂- und NO_x-Werte im Abgas bei Borosilikatglas (links) und Alumosilikatglas (rechts) (Quelle: SCHOTT)

Die CO₂-Werte liegen bei der Erdgasbefeuernng beim Borosilikatglas bei < 60 Vol.-%. Das bedeutet, dass bei diesem Versuch zu viel Falschluf gezogen wurde, was sich auch in den hohen NO_x-Werten widerspiegelte. Durch die heißere Flamme bei der H₂-Oxy-Befeuernng entstanden durch die Falschluf höhere NO_x-Werte, d.h. H₂-Oxy-Befeuernng reagiert sensibler auf N₂ bezüglich NO_x-Emissionen. Wenn die NO₂-Werte nach der aktuell gültigen Norm bestimmt werden, wurden bei dem Referenzversuch mit Erdgas 5.700 mg/m³ erhalten, wäh-

rend die NO_2 -Werte bei 100 Vol.-% H_2 6.800 mg/m^3 ergeben. Die aktuelle Norm schreibt vor, dass die Messwerte auf die trockene Abluftmenge bestimmt werden. Bei der Erdgasverbrennung lag der Wasseranteil im Abgasstrom bei 60 Vol.-%, während er bei der H_2 -Verbrennung 93 Vol.-% bei den vorherrschenden Bedingungen von $\lambda > 1$ betrug. Wenn Massenstrom als „nasser“ Abgasstrom als Grundlage genommen wird, ergeben sich für die Erdgasverbrennung NO_2 -Werte von 2.300 mg/m^3 und bei H_2 -Verbrennung lediglich von 520 mg/m^3 .

Beim Alumosilikatglas lagen die CO_2 -Werte bei der Erdgasbefeuerung erwartungsgemäß bei ca. 80 Vol.-%. Bei der H_2 -Befeuerung wurden 2,6 Vol.-% CO_2 gemessen, die aus den Carbonatrohstoffen stammen. Bei diesem Versuch konnte der Eintrag von Falschluff drastisch verringert werden, was sich in den Messwerten widerspiegelte. So betrugen die NO_2 -Werte nach der aktuell gültigen Norm bei der Erdgasbefeuerung 2.100 mg/m^3 und 4.300 mg/m^3 mit 100 Vol.-% H_2 . Wenn die NO_x -Konzentration auf den höheren nassen Abgasstrom bezogen wird, ergeben sich bei diesem Versuch für die Erdgasverbrennung NO_2 -Werte von 840 mg/m^3 und bei H_2 -Verbrennung lediglich von 250 mg/m^3 .

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die NO_x -Werte vorrangig durch die Verbrennung von Falschluff und Rest- N_2 aus der Sauerstoffherstellung verursacht werden. In Abhängigkeit der Glas- bzw. Gemengezusammensetzung ist eine weitere NO_x -Quelle die Zersetzung von Nitratrohstoffen. Hinzu kommt, dass die aktuelle Norm wie bereits beschrieben vom trockenen Abgasstrom ausgeht. Durch die Trocknung wird der NO_x -Wert bei der H_2 -Befeuerung drastisch aufkonzentriert. Bei Betrachtung der nassen Abgasströme wird deutlich, dass die NO_x -Werte der H_2 -Befeuerung nur ca. $\frac{1}{4}$ der Werte der Erdgasbefeuerung betragen. Die Messung erfolgte hier unmittelbar am Wannenausgang, d.h. es befindet sich nur Falschluff (N_2), welche durch Wannendichtigkeiten hervorgerufen wurden, im Abgas.

5 Dekarbonisierung des Heißformgebungsprozesses

Der Schwerpunkt der Entwicklungsarbeiten lag bei einem Betrieb in der Heißformgebung (HFG) mit vorzugsweise 100 Vol.-% H_2 , da eine spätere mögliche Implementierung eine Vielzahl von Produktionslinien betrifft, die jede für sich genommen mit einer separaten Wasserstoffversorgung ausgerüstet werden könnte. Da ein Teil der Produktionslinien an das öffentliche Erdgasnetz angeschlossen ist und vor dem Hintergrund der geplanten 20 Vol.-% H_2 -Zumischung, wurde auch der Brennerbetrieb mit entsprechenden Gasgemischen betrachtet.

5.1 Untersuchungen Laborergebnisse zu H_2 -Oxy-Brennern (TUBAF)

Versuchsaufbau für Untersuchung der Kleinbrenner Heißformgebung

In der Glasindustrie werden im Bereich der Heißformgebung zwei verschiedene Brennertypen (siehe Abbildung 82) zur Nachbearbeitung der Gläser verwendet. Dabei handelt es sich im Gegensatz zu den Brennern für den Schmelzbetrieb um voll vorgemischte Brenner meist sehr kleiner Leistung. Für die Ermittlung des Einflusses für die Beimischung von Wasserstoff zu dem Brenngas bzw. für reinen Wasserstoff bei einer Oxy-Fuel-Verbrennung war es zunächst notwendig, einen Versuchsstand für die Untersuchung der vorgemischten Oxy-Fuel-Brenner zu entwickeln. Die Erfassung der Änderung der verbrennungstechnischen Eigenschaften für verschiedene Randbedingungen liegt im Fokus dieses Arbeitspaketes. Dazu wurden erste numerische Untersuchungen durchgeführt. In der Tabelle 13 sind die Testbedingungen dargestellt.



Abbildung 82: Verschiedene Brennertypen (a) Einlochröhrbrenner, b) Linienbrenner) aus dem Bereich der Heißformgebung (Quelle: SCHOTT/TUBAF)

Der Schwerpunkt lag in der Bestimmung der Betriebsgrenzen der Brenner bis zu 100 Vol.-% Wasserstoff, um eine sichere Umrüstung auf den Wasserstoffbetrieb zu gewährleisten. Die Ergebnisse sollten wichtige Anhaltspunkte für die Umstellung des Technikumsbetriebs von SCHOTT liefern. Es wurden die Parameterbereiche der Versuche aus den weiteren Arbeitspaketen festgesetzt. Die zwei Brenner wurden bei drei verschiedenen Leistungen (obere und untere Betriebsgrenze, Mittelwert) leistungsgleich untersucht und die Variationen der Beimischung von Wasserstoff in Abstimmung mit den anderen Projektpartnern auf 0 Vol.-%, 10 Vol.-%, 20 Vol.-%, 35 Vol.-%, 50 Vol.-%, 75 Vol.-% und 100 Vol.-% festgelegt. Das Äquivalenzverhältnis ϕ wurde von 0,8 – 1,2 in Schritten von 0,1 variiert.

Tabelle 13: Versuchsmatrix für die Untersuchungen der H_2 -Brenner aus dem Bereich der Heißformgebung

Parameter	Variationen
Brennertyp	Einlochröhrbrenner (ELB) und Linienbrenner (LB)
Wasserstoffbeimischung	0 Vol.-%; 10 Vol.-%; 20 Vol.-%; 35 Vol.-%; 50 Vol.-%; 75 Vol.-%; 100 Vol.-%
Äquivalenzverhältnis	0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2
Leistung	ELB: 0,3 kW; 0,4 kW; 0,5 kW LB: 0,8 kW; 1,8 kW; 2,7 kW

Es wurden bereits erste Herausforderungen hinsichtlich der Arbeitssicherheit angesprochen (gesteigerte Brenngeschwindigkeit, hohe Temperaturen und Einschränkungen in der Flammenüberwachung). Aufgrund der Wasserstoffbeimischung steigt die Brenngeschwindigkeit stark an. Um einen sicheren Versuchsbetrieb zu gewährleisten, wird eine Flammenrückschlagsperre vorgesehen. Es wurde eine herkömmliche Flammenrückschlagsperre sowie eine zusätzliche, speziell vom Anlagenhersteller entwickelte, Flammenrückschlagsperre für die Vermeidung von Schäden an der Brenngasversorgung verwendet. Dabei wurde die Rückschlagsperre entfernt. Der Flammenrückschlag wurde stattdessen durch Abgabe von Wärme an einen hochporösen Metallkörper gestoppt und ein Zurückbrennen in die vorgeschaltete Peripherie verhindert. Das ermöglichte im Falle eines Rückschlages einen späteren Betrieb, ohne die Rückschlagsperre austauschen zu müssen. Damit war insbesondere die kostengünstige Untersuchung der Stabilitätsbereiche bei veränderten Äquivalenzverhältnissen und Brennerleistungen im Grenzbereich möglich. Im Rahmen der Untersuchungen wurden z.B. mehr als 50 Flammenrückschläge festgestellt. Die ganze Versuchsanlage wurde zusätzlich an mehreren Messstellen mit Thermoelementen überwacht, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten.

Versuchsaufbau

Abbildung 83 skizziert den schematischen Aufbau des Versuchstandes für die Untersuchung der verbrennungscharakteristischen Eigenschaften der Oxy-Fuel-Brenner. Der Aufbau besteht aus einer Gasmischeinheit für unterschiedliche Brenngasgemische für variable Volumenströme und eine externe Sauerstoffzufuhr (mittels MFC geregelt). In einer nachfolgenden Vormischkammer und einen statischen Mischer wird ein homogenes Gasgemisch erzeugt. Der Versuchstand bietet die Möglichkeit, den Brenner in zwei verschiedenen Positi-

onen zu testen. Eine Brennkammer (200 x 200 x 550 mm³) mit UV-transparentem Plexiglas ermöglicht die optische Untersuchung der Flammen mit einer 5 Megapixel CMOS-Kamera (mvBlueFOX) in Kombination mit einem vorgeschalteten Bildlichtverstärker (IRO-X) von Hamamatsu, einem UV-Objektiv (250-410 nm, Brennweite: 20 mm) und einem OH*-Filter ($T \sim 80\%$). Die Aufnahmen im visuellen Bereich werden mit einer 24 Megapixel Spiegelreflexkamera von Siemens aufgenommen. Die Kammer ist so konzipiert, dass am Brennkammerdeckel eine Analyseprobe aus dem Abgas entnommen werden kann. Ein anschließender Wasserabscheider kondensiert das Wasser im Abgas aus und ermöglicht eine Analyse des trockenen Abgases.

Neben der Brennkammer befindet sich eine Positioniereinheit, um die Brenner im Freibrand untersuchen zu können. Eine Traverse neben dem Brenner ermöglicht die vertikale Untersuchung der Flamme im Submillimeterbereich. Am Schlitten der Traversen ist eine Halterung für die Positionierung eines Thermoelementes Typ S und der Sammellinse des Spektrometers angebracht. Für die Untersuchung werden in definierten Höhen über dem Brennermund (HAB) Abgasmessungen vorgenommen.

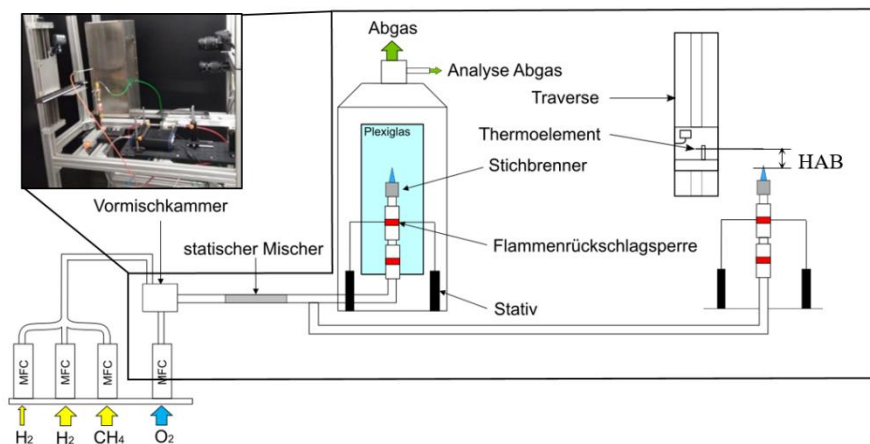


Abbildung 83:

Schematischer Aufbau des Versuchstands zur Untersuchung der vorgemischten Oxy-Fuel-Brenner

(Quelle: TUBAF)

Ergebnisse Wasserstoffbeimischung für Kleinbrenner Heißformgebung

An beiden Brennertypen sind invasive Versuche mit einem Thermoelement Typ S in definierten Höhen durchgeführt worden. Die Ergebnisse der Temperaturmessung sind beispielhaft für die mittlere Brennerleistung des ELB von 0,4 kW und einem Äquivalenzverhältnis von 1,0 für die verschiedenen Wasserstoffbeimischungen in Abbildung 84 dargestellt.

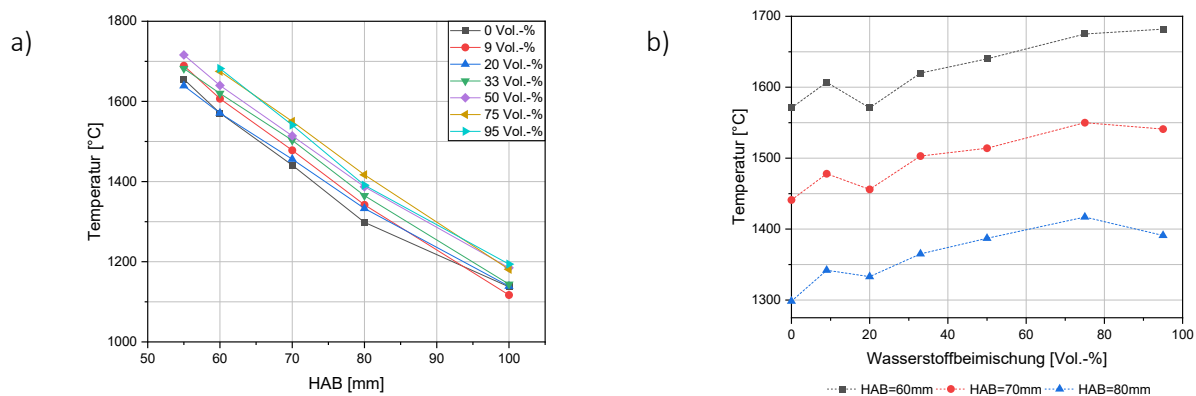


Abbildung 84: Temperaturprofil des Einlochbrenners bei einer Leistung von $P_{ELB} = 0,4$ kW und $\phi = 1,0$ (Quelle: TUBAF)

Die Messwertaufnahme ist auf die Betriebsgrenzen des Thermoelements Typ S (ca. 1.760 °C) beschränkt. Aufgrund der Messbereichsbeschränkung des Thermoelementes ist es nicht möglich, das gesamte Temperaturprofil invasiv aufzunehmen. Die relevanten Temperaturen, für die von SCHOTT durchgeführten Bearbeitungsschritte, konnten erfasst werden. In der Abbildung 84a sind die Temperaturprofile bei einzelnen Wasserstoffgehalten über die Höhe über dem Brennermund aufgetragen. Die Temperaturen steigen in diesem Bereich nahezu linear über die Höhe an. Der Effekt, dass die Flammenposition sich aufgrund der Wasserstoffbeimischung verändert, wurde nicht in den Ergebnissen betrachtet und sollte später bestimmt werden. Eine Strahlungskorrektur wurde nicht durchgeführt, da lediglich die Änderung in Abhängigkeit vom Wassergehalt interessant war. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden in der Abbildung 84b die Temperaturen über die Wasserstoffbeimischungen in einzelnen Höhen gezeigt. Bei der Zugabe von Wasserstoff von 95/100 Vol.-% erhöhen sich die Temperaturen um ca. 100 K gegenüber dem Methanbetrieb. Bei einer hohen Wasserstoffbeimischung erreicht die Kurve ein Plateau. In diesem Fall konnte nur bis zu einer Beimischung von 95 Vol.-% H₂ gemessen werden, da in diesem Punkt die Brennerdüse zu glühen beginnt und damit kein stabiler Betriebspunkt garantiert werden kann.

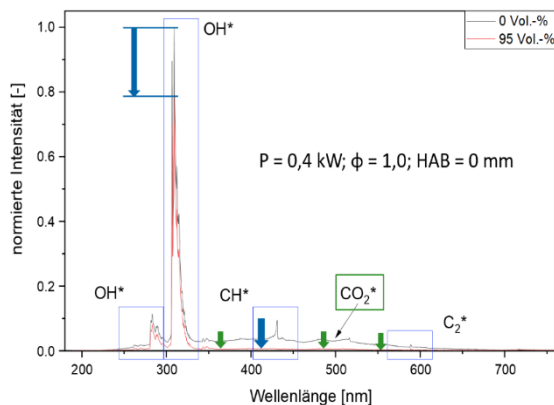


Abbildung 85:

Speziesspektrum der Oxy-Fuel-Flammen des ELB bei einer Leistung von $P_{ELB}=0,4$ kW, einem Äquivalenz-verhältnis von $\phi=1,0$ und einer $HAB=0$ mm für zwei Wasserstoffbeimischungen (0 und 95 Vol.-%)
(Quelle: TUBAF)

Mithilfe eines Spektrometers wird die Speziesverteilung der Flamme in den definierten Höhen über dem Brennermund aufgenommen. Exemplarisch sind die Ergebnisse am Brennermund mit einer Leistung von 0,4 kW und einem Äquivalenzverhältnis von $\phi=1,0$ des ELB in Abbildung 85 aufgezeigt.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse sind die relativen Intensitäten, normiert auf die maximale Intensität bei Methanbetrieb und $\phi=1,0$, aufgetragen. Bei einer Wellenlänge von 306 nm ist der markanteste Peak des Spektrums zu erkennen. Dies weist auf die Bildung von OH-Radikalen hin. Mit steigendem Wasserstoffanteil nimmt die Höhe des Peaks ab. Alle anderen Peaks nehmen ebenfalls mit steigendem Wasserstoffanteil ab. Bei einem Wasserstoffanteil von 95 Vol.-% Wasserstoff ist nur noch ein Ausschlag bei einer Wellenlänge von 306 nm erkennbar.

Um die Bildung der OH-Radikale genauer zu untersuchen, sind mit einem Kamerasystem, bestehend aus einer CMOS-Kamera, einem Bildlichtverstärker und einem OH*-Filter (wie bereits oben beschrieben), die OH-Konzentrationen in der Flamme gemessen worden. In Abbildung 86 sind die Aufnahmen als Falschfarbenbildern dargestellt. Die Intensität wird dabei in Counts angegeben und steht für die aufgenommene Strahlungsintensität der OH-Radikale. Die roten Bereiche repräsentieren somit eine hohe Konzentration an OH-Radikalen und die blauen Bereiche eine niedrigere Konzentration. Eine Abnahme der OH-Radikalkonzentration zeigt sich hier ebenfalls für eine Zugabe von Wasserstoff.

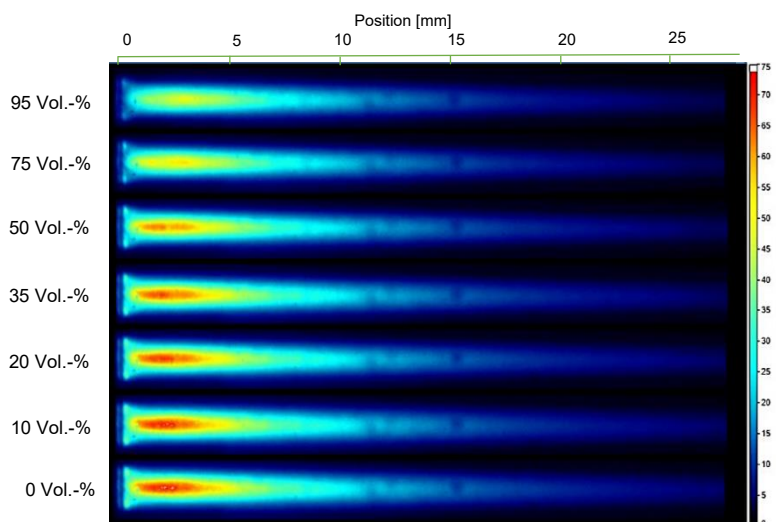


Abbildung 86:

OH*-Aufnahmen des ELB bei einer Leistung von $P_{ELB} = 0,4 \text{ kW}$ und einem Äquivalenzverhältnis von $\varphi = 1,0$

(Quelle: TUBAF)

In Abbildung 87a sind die relativen Konzentrationen der einzelnen Wasserstoffgehalte über der Position in der Flamme (HAB) aufgetragen. Die Konzentrationen werden an der Mittellinie der Flamme ausgewertet. Die Position der maximalen Konzentration in der Flamme entfernt sich mit steigendem Wasserstoffanteil vom Brennermund. Aufgrund des höheren Volumenstroms, der sich bei gleichbleibender Leistung einstellt, rückt die Flamme trotz steigender Brenngeschwindigkeit vom Brennerkopf weg. In Abbildung 87b sind die maximalen OH-Konzentrationen über die verschiedenen Wasserstoffgehalte aufgezeigt. Bei einem Wasserstoffgehalt von 95 Vol.-% sinkt die OH*-Konzentration um 30 Vol.-% gegenüber dem Methanbetrieb.

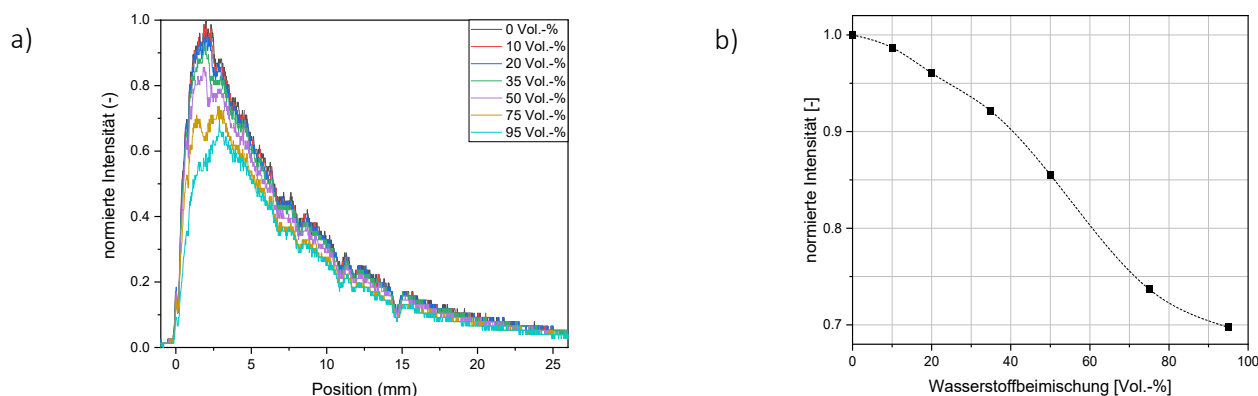


Abbildung 87: relative Strahlungsintensität der OH-Radikale bei einer Leistung von $P_{ELB} = 0,4 \text{ kW}$ und einem Äquivalenzverhältnis von $\varphi = 1,0$; a) entlang der Brennerachse; b) maximale OH-Konzentration (Quelle: TUBAF)

Es wurden ebenfalls die Betriebsgrenzen der zwei Brennertypen untersucht. Diese sind in den Tabelle 14 und Tabelle 15 dargestellt. Die Versuchsmatrix umfasste jeweils drei unterschiedliche Brennerleistungen und ausgewählte Wasserstoffbeimischungsstufen von 0, 10, 20, 35, 50, 75 und 100 Vol.-% bei verschiedenen Äquivalenzverhältnissen zwischen 0,8 und 1,2.

Der Einlochbrenner (Tabelle 14) kann in der Leistungsstufen 0,3 kW bis einschließlich 75 Vol.-% H_2 stabil betrieben werden, bei einer Leistung von $P = 0,4 \text{ kW}$ ausschließlich bis 95 Vol.-% H_2 . Beim Betrieb im oberen Leistungsspektrum kann auch ein Betrieb bis 100 Vol.-% Wasserstoff ohne Änderungen am Brennersystem gewährleistet werden. Für die anderen Leistungsbereiche müssten für eine höhere Wasserstoffzumischung konstruktive Änderungen am Brennerkopf vorgenommen werden.

Tabelle 14: Stabilitätsbereich des Einlochröhrbrenners für einen sicheren Betrieb

		Wasserstoffbeimischung [Vol.-%]						
		0	10	20	35	50	75	100
Äqui- va- lenz- ver- hält- nis [-]	1,2	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✗ (✗) ✓
	1,1	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✗ (✗) ✓
	1,0	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✗ (✗) ✓
	0,9	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✗ (✗) ✓
	0,8	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✗ (✗) ✓

Ergebnisse je Kombination: links 0,3 kW, Mitte 0,4 kW, rechts 0,5 kW. Werte in Klammern bei 95 Vol.-% H₂ gemessen

Beim Linienbrenner (Tabelle 15) ist der Betrieb im unteren Leistungsspektrum von 0,8 kW ausschließlich bis 50 Vol.-% H₂ möglich. Bei einer Leistung von 1,8 kW und 2,7 kW kann der Linienbrenner auch im 100 % Wasserstoff-Sauerstoff-Betrieb eingesetzt werden.

Tabelle 15: Stabilitätsbereich des Linienbrenners für einen sicheren Betrieb

		Wasserstoffbeimischung [Vol.-%]						
		0	10	20	35	50	75	100
Äqui- va- lenz- ver- hält- nis [-]	1,2	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✗ ✓ ✓	✗ ✓ ✓
	1,1	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✗ ✓ ✓	✗ ✓ ✓
	1,0	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✗ ✓ ✓	✗ ✓ ✓
	0,9	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✗ ✓ ✓	✗ ✓ ✓
	0,8	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✗ ✓ ✓	✗ ✓ ✓

Ergebnisse je Kombination: links 0,8 kW, Mitte 1,8 kW, rechts 2,7 kW

Durch den Einsatz von Wasserstoff ändern sich auch die Wärmestrahlung der Flamme auf die umgebenden Materialien der Brennerperipherie. Um den Einfluss der Wasserstoffbeimischung und die damit verbundenen Veränderungen genauer zu untersuchen, wurden Versuche mit einem Heatflux-Sensor durchgeführt. Das Messprinzip des Sensors basiert auf dem Seebeck-Effekt. Im Zentrum des Sensorkopfes befindet sich eine schwarz beschichtete Konstantanplatte mit definierter Wärmeleitfähigkeit. Die Platte wird auf der abgewandten Seite wassergekühlt. Aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterseite der Konstantanplatte ergibt sich eine elektrische Spannung, aus der der Wärmestrom und damit die Strahlungsleistung bestimmt werden kann.

Abbildung 88a zeigt den schematischen Aufbau des Versuchsstandes für die Wärmestrahlungsuntersuchungen. Die Messungen wurden für insgesamt 3 Leistungen und für Wasserstoffbeimischungen bis 50 Vol.-% am Linienbrenner durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche für eine Leistung mit den verschiedenen Wasserstoffbeimischungen sind in Abbildung 88b beispielhaft dargestellt. Mit steigendem Wasserstoffanteil im Brenngas nimmt die gemessene Wärmestrahlung deutlich ab. Dies ist auf den sinkenden C-Anteil im Brenngas zurückzuführen. Mit steigendem Sauerstoffanteil nimmt die Wärmestrahlung ebenfalls ab. Somit sind die Auswirkungen auf die umgebenden Materialien bei höheren Wasserstoffbeimischungen unkritisch.

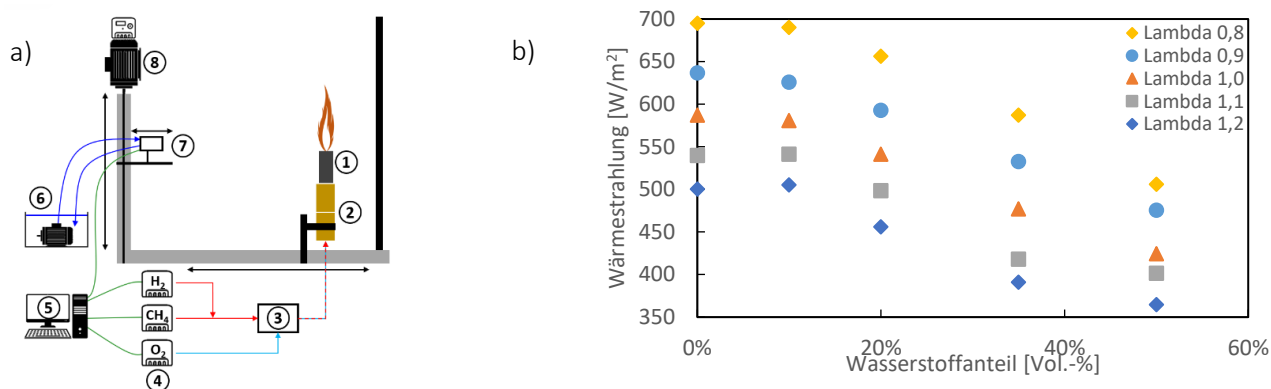


Abbildung 88: a) schematischer Aufbau des Versuchstandes mit dem Brenner (1), Flammenrückschlagsperren (2), Vormischkammer (3), MFC's (4), Regel-PC (5), Wasserkühlung (6), Heatflux-Sensor (7), Traverse (8), b) Wärmestrahlung der Flamme bei unterschiedlichen Wasserstoffbeimischungen (Quelle: TUBAF)

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Umstellung von Erdgas bzw. Methan auf Wasserstoff bei den vorgemischten Oxy-Fuel-Brennern ohne konstruktive Anpassungen für fast den gesamten Leistungsbereich möglich war. Lediglich im niedrigen Leistungsbereich rückt die Flammenfront nahe an den Brennermund und es kommt bei der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme zu einer sehr deutlichen Temperaturerhöhung der Brennerdüse. Die Flammenform verändert sich beim Brenngaswechsel nur geringfügig. Mit steigendem Wasserstoffanteil im Brenngas nehmen die Flammen in der Länge ab. Auch die Temperatur verändert sich mit größerem Abstand zur Flammendüse nur geringfügig. Bei einer reinen Wasserstoff-Flamme nehmen die Temperaturen aufgrund der geringeren Flammenlänge in gleicher Höhe ab. Um die gleichen Temperaturen zu erreichen, wäre ein Betrieb bei geringfügig höherer Leistung möglich, bei dem ein Betrieb ohne Glühen der Brennerdüse möglich ist. Für den Heißformgebungsprozess wären daher keine konstruktiven Anpassungen der Brenner erforderlich.

5.2 Simulation H₂-Oxy-Brenner (GWI)

Im Rahmen dieser Ausarbeitung wurden numerische Simulationen der Heißformgebungsbrenner durchgeführt. Betrachtet wurden dazu zwei verschiedene Brenner mit unterschiedlichen Anwendungsszenarien: Ein Punktbrenner zum Aufstechen sowie ein Linienbrenner zum Trennen von zylindrischen Glasprodukten. Die Grundlagen und Details zu den Simulationen und verwendeten Modellen sind in Kapitel 5.3.4 aufgeführt.

Linienbrenner

Geometriemodellierung und Randbedingungen

Der Linienbrenner besteht aus 18 Brennerdüsenbohrungen, die horizontal in einer Linie nebeneinander angeordnet sind. Der Abstand zwischen dem Düsenaustritt und der Achse des Glasrohrs beträgt 25 mm. Das Glasrohr weist eine Höhe von 60 mm auf und besitzt einen Innendurchmesser von 26 mm sowie einen Außendurchmesser von 30 mm. Während der Trennphase rotiert das Glasrohr mit einer Drehzahl von 5 Umdrehungen pro Sekunde um seine eigene Achse. Eine schematische Darstellung der Modellierung des Gesamtsystems „Linienbrenner–Glasrohr“ ist in der Abbildung 89 zu sehen.

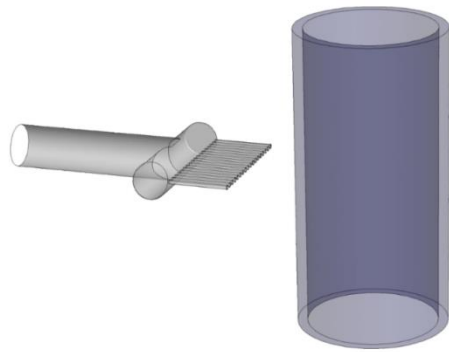


Abbildung 89:

Modellierung des Systems „Linienbrenner-Glaskörper“ für CFD-Simulationen

(Quelle: GWI)

Im Rahmen der Heißformgebung wird der Linienbrenner mit einer thermischen Leistung von 2 kW betrieben. Vor der Zündung erfolgt eine stöchiometrische Vormischung von Brennstoff und Oxidator, wobei letzterer in Form von reinem Sauerstoff zugeführt wird. Im bisherigen Regelbetrieb diente Erdgas als primärer Energieträger zur Erzeugung der erforderlichen Prozesswärme.

Eine Veränderung der Brennstoffzusammensetzung beeinflusst sowohl den volumetrischen Heizwert als auch den Mindestoxidatorbedarf des Systems. Insbesondere die Zumischung von Wasserstoff führt zu einer Abnahme des volumetrischen Heizwerts sowie des stöchiometrischen Oxidatorbedarfs. Ohne ein angepasstes Regelungskonzept resultiert dies in einer Erhöhung der Luftzahl und einer Reduktion der effektiven Brennerleistung. Infolgedessen kann die Bereitstellung der erforderlichen Wärmeleistung für den Prozess unter Umständen nicht mehr gewährleistet werden, was zu Effizienzverlusten führt.

Im Folgenden konzentriert sich die Analyse ausschließlich auf ein System mit einem optimierten Regelungskonzept, das eine dynamische Anpassung der Volumenströme von Brennstoff und Oxidator an die jeweilige Gaszusammensetzung erlaubt. Dabei bleiben sowohl die Brennerleistung als auch die Oxidatorzahl für sämtliche Brennstoffgemische konstant – wie in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Betriebsdaten

Brennerleistung:	2 kW	Referenzgas / Oxidator:	CH ₄ / O ₂
Oxidatorzahl:	1,00	H ₂ -Zumischung	10, 20, 50 und 100 Vol.-%

Ziel der Untersuchung ist es, den Einfluss von Wasserstoff auf die Flammeneigenschaften, die Temperaturverteilung an der Glaswand sowie die resultierende Wärmeübertragung in das Glas zu analysieren. Komplexe physikalische Vorgänge wie beispielsweise das Trennen des Glasrohrs in zwei Segmente lassen sich jedoch mit vertretbarem Aufwand nicht numerisch abbilden und sind daher nicht Bestandteil der vorliegenden Analyse.

CFD-Ergebnisse

Die Abbildung 90, welche die Verteilung der OH-Radikalkonzentration darstellt, liefert wichtige Erkenntnisse über die Charakteristik der Flammenform. Bei der Verbrennung wasserstoffhaltiger Brennstoffe entstehen in der Reaktionszone verstärkt OH-Radikale, die anschließend in nachfolgenden Reaktionen weiter umgesetzt werden. Ein Vergleich der unterschiedlichen Brenngasgemische zeigt, dass die Flammengrößen insgesamt in vergleichbaren Größenordnungen verbleiben. Auffällig ist jedoch, dass bei der Verwendung von reinem Wasserstoff die gemessenen OH-Konzentrationen geringer ausfallen. Dies deutet auf eine beschleunigte Umsetzung der OH-Radikale hin, was wiederum auf eine höhere Reaktivität und damit eine schnellere Reaktion schließen lässt. Die Folge ist eine insgesamt kürzere und straffer ausgeprägte Flamme.

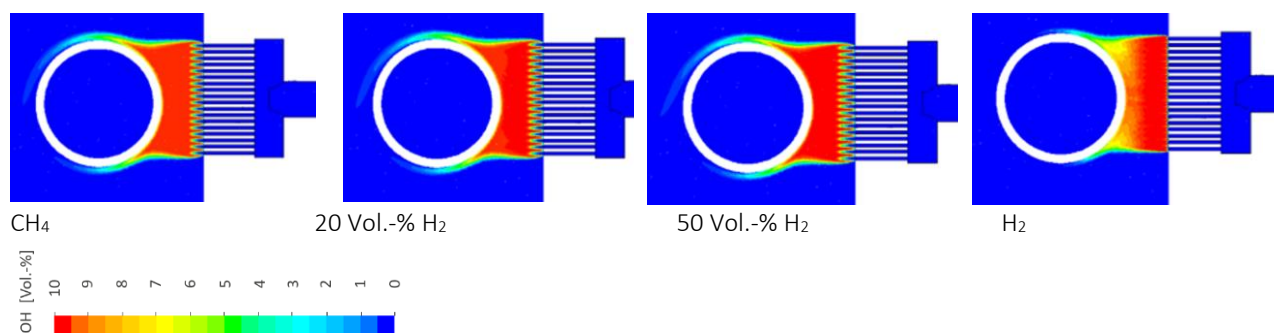


Abbildung 90: Visualisierung der Flamme durch Darstellung der OH-Konzentration (Linienbrenner) (Quelle: GWI)

Die nachfolgende Auswertung zeigt die Temperaturverteilung auf der Oberfläche des Glasrohrs. Der Verlauf der Temperatur entlang der Umfangsrichtung macht die Rotation des Glaskörpers um seine Symmetrieachse deutlich sichtbar. Auf der dem Brenner zugewandten Seite erreicht die Glastemperatur im Bereich der Flammenhöhe ihr Maximum, während sie in Umfangsrichtung sukzessive abnimmt. In diesem Bereich bildet sich ein Temperaturband mit Werten zwischen 1.200 °C und 1.400 °C aus. Ausgehend von der Mitte nimmt die Temperatur in Richtung der Glasränder ab, wobei dort Temperaturen im Bereich von 1.200 °C bis 1.250 °C vorliegen. Die Verkleinerung des hochtemperierten Bereichs auf Höhe des Brenners bei steigendem Wasserstoffanteil im Brennstoff bestätigt die zuvor beschriebene Tendenz zu einer kürzeren und strafferen Flamme. Trotz dieser lokalen Veränderungen bleibt die mittlere Temperaturverteilung auf der Glasoberfläche weitgehend konstant.

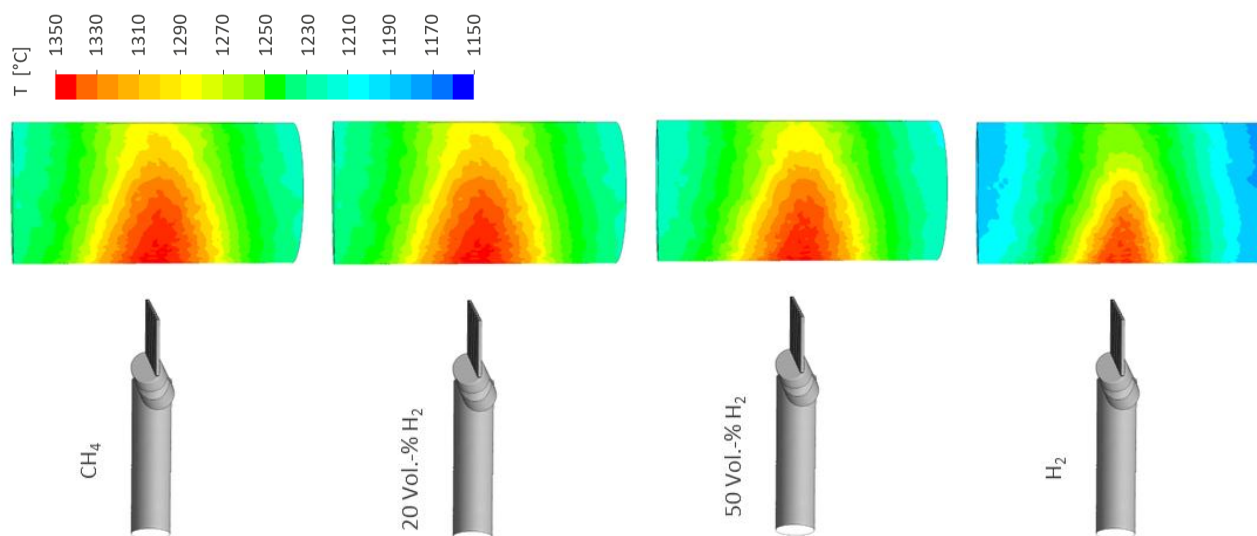


Abbildung 91: Temperaturverteilung auf der Glasoberfläche (Linienbrenner), (Quelle: GWI)

Für den Trennvorgang des Glasrohrs in zwei gleich große Segmente stellt die Wärmeübertragung auf das Glas einen entscheidenden Faktor dar, da dieser Prozess nur bei hinreichender Wärmeeinbringung realisierbar ist. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass mit zunehmendem Wasserstoffanteil im Brenngasgemisch die Wärmeübertragungsdichte an der direkten Kontaktstelle zwischen Flamme und Glaswand zunimmt, während sie in den Randbereichen tendenziell abnimmt.

Auf der dem Brenner zugewandten Seite erfolgt die Wärmeübertragung primär durch die hohen Flammentemperaturen auf die Glasoberfläche. Im Gegensatz dazu wird auf der gegenüberliegenden Seite thermische Energie vom erhitzten Glas an die umgebende Luft abgegeben. Trotz dieser lokalen Unterschiede und geringen

Schwankungen im räumlichen Verlauf bleibt die gesamte Netto-Wärmeübertragungsrate mit einem Wert von etwa 152 W weitgehend konstant.

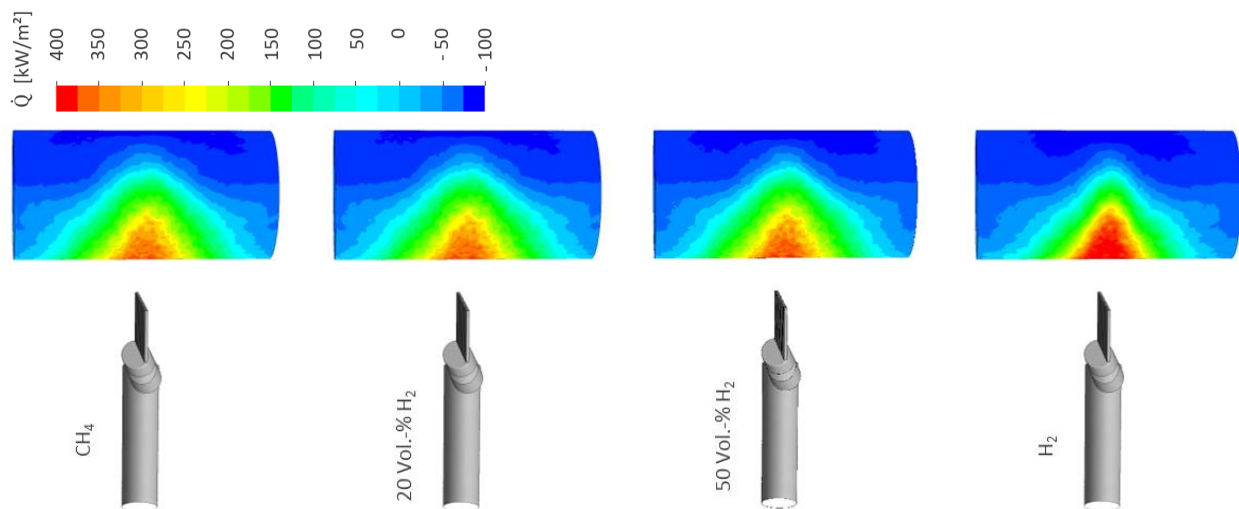


Abbildung 92: Wärmeverteilung auf der Glasoberfläche (Linienbrenner), (Quelle: GWI)

Punktbrenner

Geometriemodellierung und Randbedingungen

Der Punktbrenner besteht aus einer zentralen Brennerdüse sowie zwölf weiteren Düsen, die konzentrisch um die Zentraldüse angeordnet sind. Die Achsen sämtlicher Düsen sind auf einen gemeinsamen Fluchtpunkt ausgerichtet, wodurch eine fokussierte Flammenausrichtung erzielt wird. Der Abstand zwischen dem Punktbrenner und der Stirnfläche des Glasrohrs beträgt 10 mm.

Das Glasrohr ist mit einer Höhe von 60 mm sowie einem Außen- und Innendurchmesser von 30 bzw. 26 mm dimensioniert. Während der Schmelzphase rotiert das Glasrohr mit einer konstanten Drehzahl von 5 Umdrehungen pro Sekunde um seine Symmetrieachse. Eine schematische Darstellung der Geometrie des Gesamtsystems „Punktbrenner–Glasrohr“ wird in der Abbildung 93 gezeigt.

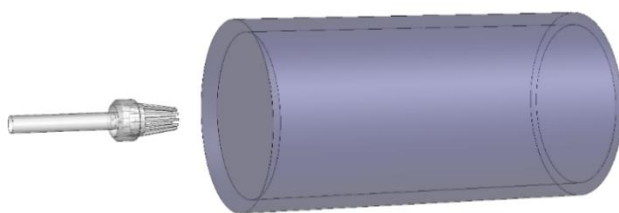


Abbildung 93:

Modellierung des Systems „Punktbrenner-Glaskörper“ für CFD-Simulationen
(Quelle: GWI)

Im Rahmen der Heißformgebung wird der Punktbrenner mit einer thermischen Leistung von 0,4 kW betrieben. Vor der Zündung erfolgt eine stöchiometrische Vormischung des Brennstoffs mit dem Oxidator, welcher in Form von reinem Sauerstoff zugeführt wird. Im bisherigen Regelbetrieb diente Erdgas als primärer Energieträger zur Bereitstellung der notwendigen Prozesswärme.

Die Brennerleistung als auch die Oxidatorzahl für alle betrachteten Brennstoffgemische werden, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, als konstant angenommen – wie in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Betriebsdaten Punktbrenner

Brennerleistung:	0,4 kW	Referenzgas / Oxidator:	CH ₄ / O ₂
Oxidatorzahl:	1,00	H ₂ -Zumischung	10, 20, 50 und 100 Vol.-%

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, den Einfluss von Wasserstoff auf die Flammeneigenschaften sowie auf die Temperaturverteilung und die Wärmeübertragung an der Stirnfläche des Glasrohrs zu analysieren. Komplexe physikalische Prozesse wie das tatsächliche Aufschmelzen der Stirnglasfläche lassen sich mit vertretbarem Modellierungsaufwand nicht abbilden und sind daher nicht Bestandteil der Betrachtung.

CFD-Ergebnisse

Die in Abbildung 94 dargestellte Verteilung der OH-Radikalkonzentrationen erlaubt eine qualitative Analyse der Flammenstruktur. Während der Verbrennung wasserstoffhaltiger Brennstoffe entstehen in der Reaktionszone zunächst OH-Radikale, die in anschließenden Oxidationsreaktionen weiter umgesetzt werden. Die beobachtete Form und räumliche Ausdehnung der OH-Konzentrationen lässt erkennen, dass mit steigendem Wasserstoffanteil im Brenngasgemisch eine kompaktere und straffere Flamme in unmittelbarer Nähe der Stirnfläche des Glasrohrs entsteht.

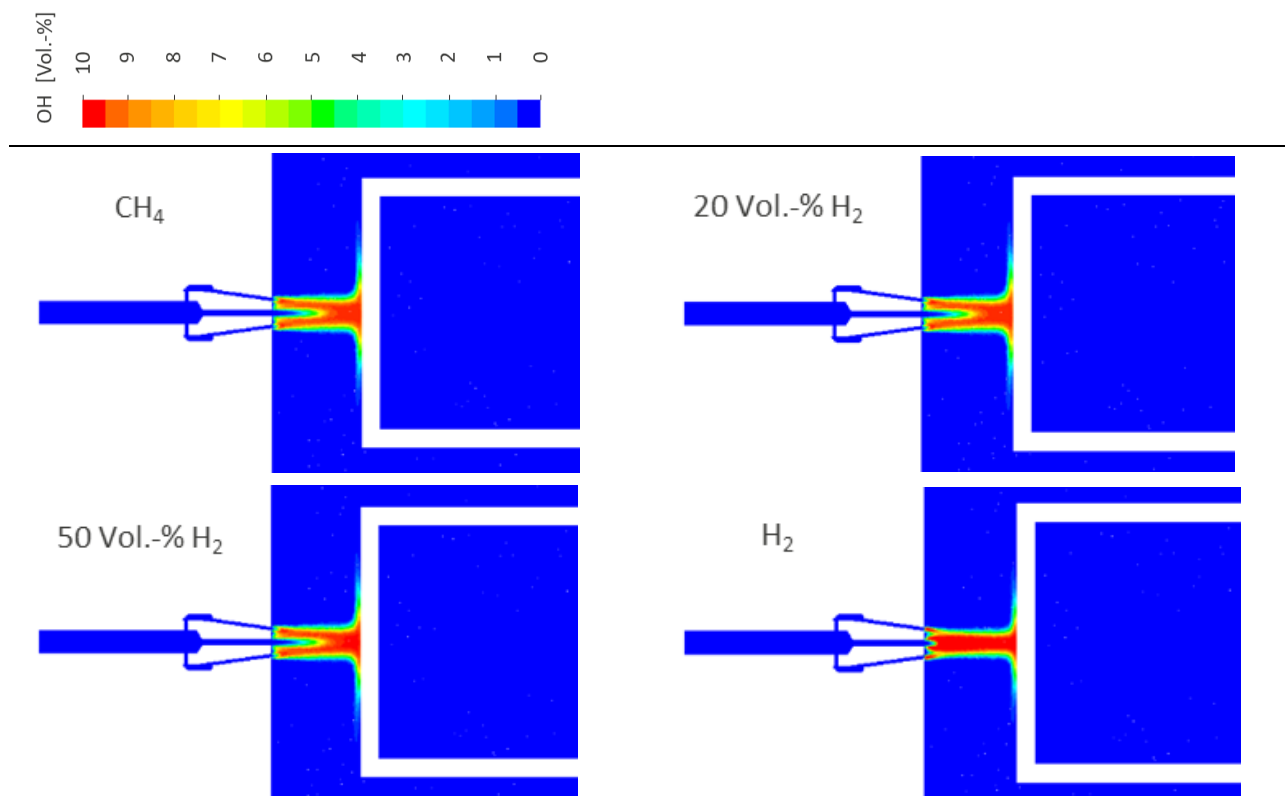


Abbildung 94: Visualisierung der Flamme durch Darstellung der OH-Konzentration (Punktbrenner) (Quelle: GWI)

Die Temperaturverteilung auf der Stirnfläche des Glasrohrs zeigt ein radialsymmetrisches Profil. Ausgehend vom Flächenmittelpunkt – dem Auftreffpunkt der Flamme – nimmt die Temperatur in alle radialen Richtungen gleichmäßig ab.

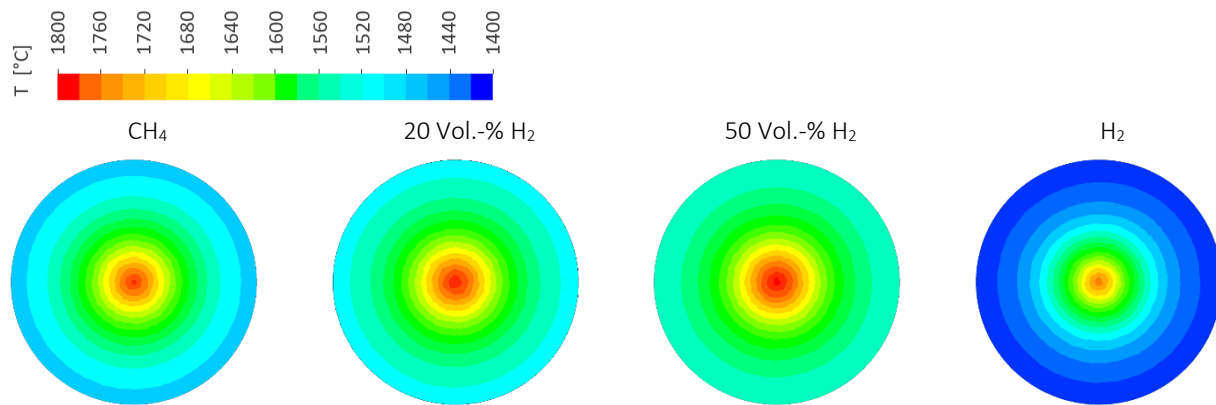


Abbildung 95: Temperaturverteilungen auf der Glasoberfläche (Punktbrenner), (Quelle: GWI)

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die Verteilung der Wärmeübertragungsdichte. Sie erreicht ihr Maximum an der Kontaktstelle zwischen Flamme und Glas und nimmt anschließend in alle radialen Richtungen gleichmäßig ab.

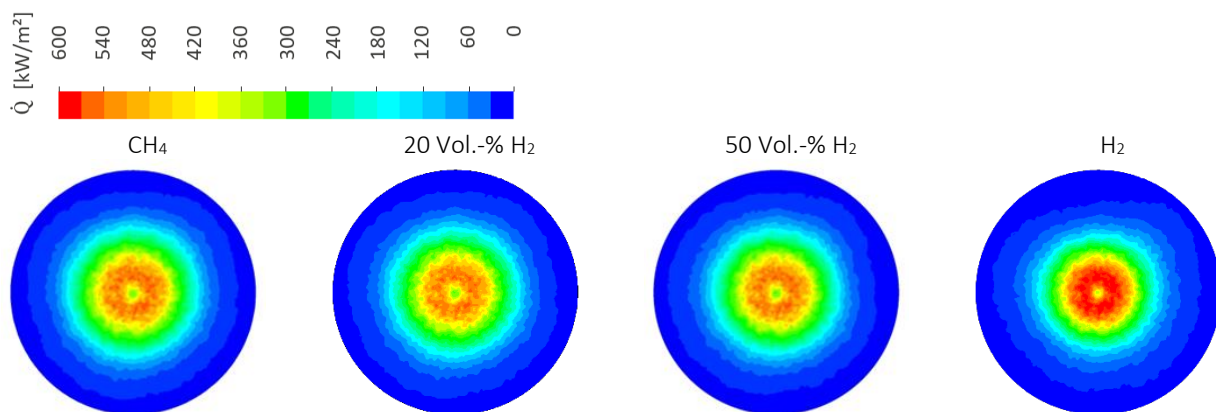


Abbildung 96: Wärmestromdichtenverteilungen auf der Glasoberfläche (Punktbrenner), (Quelle: GWI)

5.3 Versuche an der Technikumsanlage (SCHOTT)

5.3.1 Ausbau HFG-Technikum und Teststand für H₂-Betrieb

Den Schwerpunkt im ersten Projektjahr bildete der Ausbau des HFG-Technikums und –Teststands für den Wasserstoffbetrieb. Die Arbeiten konzentrierten sich auf die Auswahl der Referenzbrenner sowie die Umbauplanung, Montage, Inbetriebnahme und Sicherheitstechnik des HFG-Technikums/-Teststands und konnten im November 2021 planmäßig abgeschlossen werden. Erste orientierende Brennerversuche wurden im November und Dezember 2021 durchgeführt. Die Entwicklung der Hauptprozessschritte der Fläschchen-Formgebung mit Wasserstoff/Oxy-Fuel-Brennern (inkl. Gasgemische Erdgas/Wasserstoff) im Technikum bildeten den Gesamtprojektschwerpunkt. Daran orientieren sich grundlegende Randbedingungen für den Ausbau des HFG-Technikums/-Teststands. Auf Grundlage einer standardisierten Brennerliste wurden zwei Referenzbrenner ausgewählt, ein Loch-/Stichbrenner (Punktbrenner) und ein Flachbrenner (Linienbrenner) mittlerer Größe (Abbildung 97).



Abbildung 97:

Verwendete Referenzbrenner (Quelle: SCHOTT)

Im Rahmen der HFG-Teststandversuche wurden die drei Hauptprozessschritte der Fläschchen-Formgebung bewertet - Trennschritt, Hals-/Crimp- und Bodenformung (Abbildung 98). Zur Abdeckung der wesentlichen Formate wurden Versuche mit den Rohrgeometrien Durchmesser/Wanddicke 16/1,0 mm, 30/1,2 mm und 40/1,5 mm durchgeführt. In Anlehnung an den Standardprozess mit Erdgas/Oxy-Fuel-Brennern wurden für die Versuche zwei Temperaturregime (1.250 °C und 1.450 °C) der Auslegung zu Grunde gelegt.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen wurde der Teststand mit vier Brennerstationen (3 Flachbrenner, 1 Stichbrenner) zur Abdeckung aller Szenarien ausgestattet. Mit den bekannten Betriebspunkten der ausgewählten Brenner wurden mögliche Prozessfenster eingegrenzt. Zusätzlich zum Flachbrenner mit 18 Löchern wurde noch ein größerer Brenner mit 25 Löchern hinzugenommen, um auch ausreichend Leistung für größere Formate zur Verfügung zu haben.

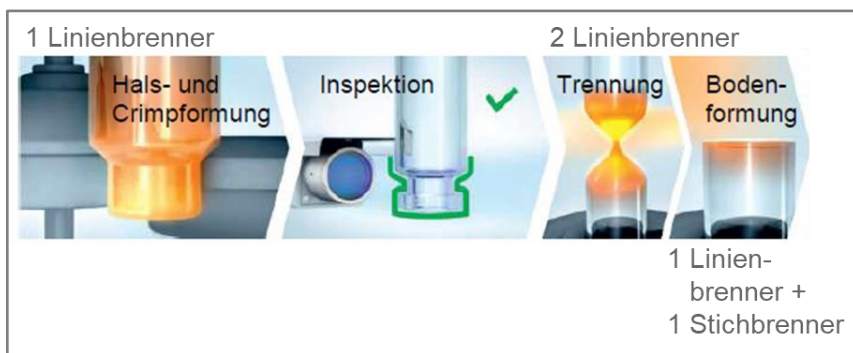


Abbildung 98:

Hauptprozessschritte der Fläschchen-Heißformgebung
(Quelle: SCHOTT)

Die Brenner werden mit vorgemischten Brenngasen betrieben. Zentrale Komponenten für diesen Zweck sind Mischerblöcke, die die Vormischung von Erdgas/Wasserstoff/Sauerstoff/Luft in frei wählbaren Mischungsverhältnissen ermöglichen. Die Mischerblöcke sind als Baueinheiten mit integrierten MFC (Mass-Flow-Controller) ausgeführt. Die Einstellung der MFC an den vier Mischerblöcken und somit die Einstellungen für die jeweiligen Brenner erfolgt über eine WinCC basierte Bedienoberfläche. Die Zündung und Flammenüberwachung der Brenner erfolgen manuell über den Bediener.

Im Zuge des Ausbaus des HFG-Technikums für den Wasserstoffbetrieb galt der Sicherheitstechnik besondere Aufmerksamkeit. Unter Berücksichtigung der Anforderungen der EN 746-2 (Industrielle Thermoprozessanlagen, Teil 2 Sicherheitsanforderungen an Feuerungen und Brennstoffführungssysteme) wurde als zentrale Sicherheitskomponente eine Gas-Sauerstoff (O₂)-Mangelsicherung + H₂ (GOS) installiert. Die GOS (Abbildung 99) wird über eine sicherheitsgerichtete F-Steuerung S7 gesteuert, sie überwacht alle sicherheitsrelevanten Parameter am Gasverteiler. Es gibt je zwei Sicherheitsabsperrentile (SAV) für Gas und H₂ sowie ein Sicherheitsabsperrentil für O₂. Die Pressluft hat kein Absperrentil. Die GOS hat Druckschalter min/max für jedes Medium zur Messung und Überwachung. Bei Betätigung aller Not-Aus-Taster werden alle Sicherheitsabsperrentile Gas, H₂ und O₂ geschlossen, und somit die Erdgas-, H₂- und Sauerstoffzufuhr zu den Brennern unterbrochen.

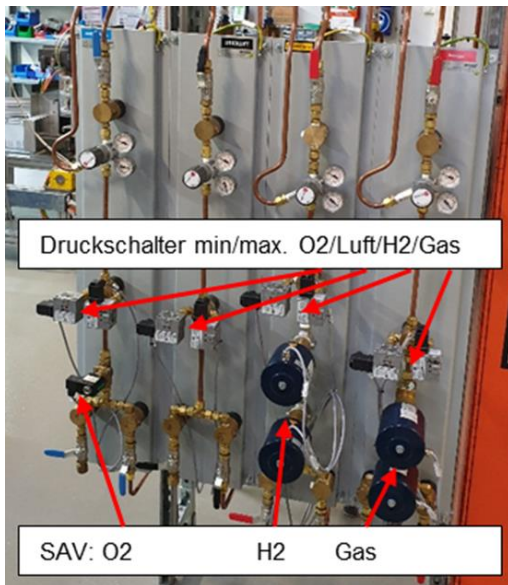


Abbildung 99:

GOS am HFG-Teststand
(Quelle: SCHOTT)

Die Inbetriebnahme des Teststands nach durchgeführten Ausbaumaßnahmen verlief erfolgreich (Abbildung 100). Die Hauptprüfung der Anlage durch einen externen Sachverständigen der Gesellschaft für Technische Überwachung (GTÜ) verlief ohne Beanstandungen.



Abbildung 100:

Brenner unter Volllast zur
Druckabfallkontrolle der GOS
(Quelle: SCHOTT)

Orientierende Versuche zur Eingrenzung stabiler Brennerbetriebsbereiche konnten Ende 2021 durchgeführt werden.

5.3.2 HFG-Teststandversuche – Parameterstudien und Bewertung Formgebungsprozess mit H₂-Brennern

Um die Verwendbarkeit von Wasserstoff-Brennern in der Produktion zu bewerten, mussten zunächst die Arbeitsbereiche der Brenner sowie deren Einstellbarkeit und auch deren visueller Flammeneindruck betrachtet werden. Des Weiteren waren deren Leistungseintrag in Form des Aufheizverhaltens und der erhaltenen Temperaturverteilungen wichtige Bewertungskriterien. Die Nachstellung einzelner Prozessschritte ermöglichte dann eine praxisnahe Einschätzung. Die Ergebnisse der grundlegenden Brennerversuche beim Projektpartner TUBAF liefern dafür hilfreiche Daten zur Eingrenzung der Prozessfenster. Alle Parameterstudien sowie die Nachstellung einzelner Prozessschritte erfolgte am HFG-Teststand. Der Teststand besitzt eine Kombination aus Futtern und Antrieben in Zusammenhang mit einer Steuerung mit frei programmierbaren Schrittketten, welche das produktionsnahe Nachstellen von Trennschritt, Aufstechschritt, Aufheizen für die Crimpformung sowie der Bodenformschritte erlaubte (Abbildung 98).

Gestartet wurde mit der Ermittlung der Arbeitsbereiche der beiden Referenzbrenner sowohl für den Betrieb mit reinem Methan als auch mit reinem Wasserstoff. Dazu wurde von einer mittleren Einstellung aus die Brenngasdurchflussmenge schrittweise reduziert bzw. erhöht. Die untere Grenze ist klassisch das Zurückschlagen der Flamme, jedoch auch das schon vorher beginnende Glühen der Brenner erlaubt keinen sinnvollen Dauerbetrieb. Die obere Grenze des Arbeitsbereichs war durch das Abheben der Flamme bestimmt, was im Grenzbereich beim Linienbrenner auch nur einzelne Kernflammen betraf, je nach Fertigungstoleranz der Brennerlöcher. Beispielhaft zeigt Abbildung 101 den visuellen Eindruck bei Betrieb des Linienbrenners für je 3 Leistungseinstellungen. Die Leistung wurde von Aufnahme zu Aufnahme in etwa verdoppelt. Für den Methanbetrieb waren Flammenkegel (Kernflammen) und -fahne sehr gut zu erkennen. Anhand der Kernflammenlänge konnte die Leistung in gewissem Rahmen abgeschätzt werden. Im Gegensatz dazu war dies für den Wasserstoffbetrieb nicht möglich, weshalb für deren Einstellung zwingend Messmittel (Durchflussmesser oder Durchflussregler) notwendig waren.

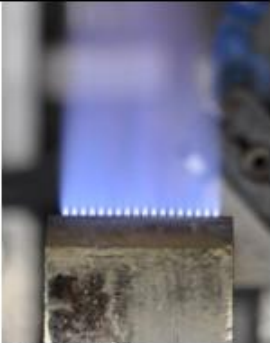
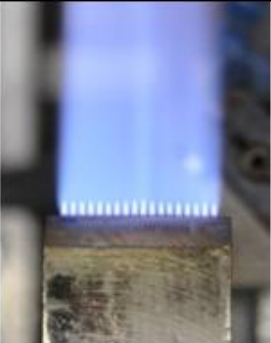
			Methanbetrieb
2,0 l/min CH ₄ 4,0 l/min O ₂	4,0 l/min CH ₄ 8,0 l/min O ₂	7,5 l/min CH ₄ 15,0 l/min O ₂ Abheben der Flamme an einzelnen Löchern	
			Wasserstoffbetrieb
9,0 l/min H ₂ 4,5 l/min O ₂	18,0 l/min H ₂ 9,0 l/min O ₂	34,5 l/min H ₂ 17,25 l/min O ₂	

Abbildung 101: Visueller Eindruck der Brennerflammen bei geringem, mittleren und sehr hohem Brenngasdurchfluss für Methan- bzw. Wasserstoffbetrieb (Quelle: SCHOTT)

In Abbildung 102 ist der Arbeitsbereich des Linienbrenners in Form eines Diagramms dargestellt. Die einzelnen Punkte entsprechen den eingestellten Parametern, wobei die Einschätzung des Betriebspunktes anhand der Farbe kenntlich gemacht ist. Außer dem Brenngasdurchfluss sind auch der Gesamtgasdurchfluss (unverbrannt) und die Abgasmenge aufgetragen, um die Volumenverhältnisse und damit indirekt die Strömungsgeschwindigkeiten vergleichen zu können. Auf der y-Achse ist jeweils die zugehörige Brennerleistung dargestellt. Dass die Flammengeschwindigkeit für Methan mehrfach geringer ist als die für Wasserstoff zeigt sich hier deutlich. Während der Arbeitsbereich für Methan wegen des Abhebens nach oben hin begrenzt ist, ist er für Wasserstoff nach unten hin aufgrund des Rückschlagens begrenzt.

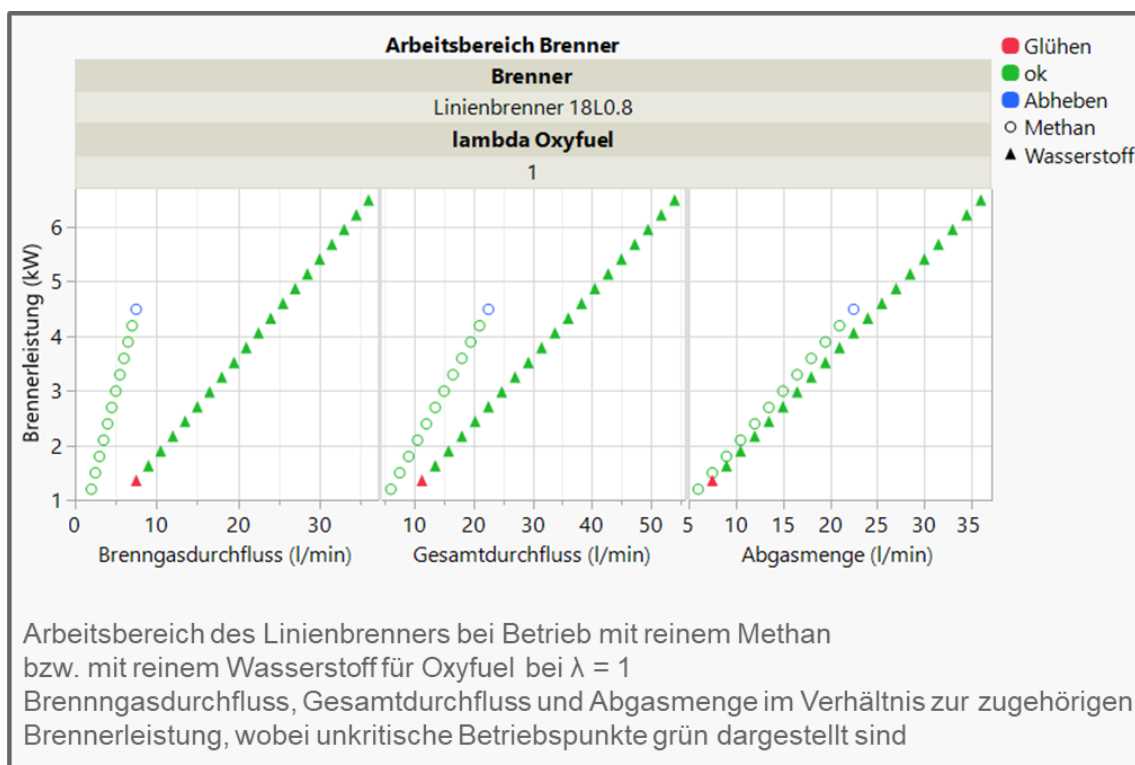


Abbildung 102: Variierter Parameterbereich bzw. Arbeitsbereich Linienbrenner 18L0.8 und Bewertung des jeweiligen Betriebspunktes. Dargestellt sind variierter Brenngasdurchfluss, Gesamtdurchfluss und Abgasmenge jeweils mit zugehöriger Brennerleistung. (Quelle: SCHOTT)

Eine entsprechende Parameterstudie wurde ebenfalls für den Punktbrenner durchgeführt. In Abbildung 103 ist der Arbeitsbereich des Punktbrenners in Form eines Diagramms dargestellt. Auch hier ist die Einschätzung des Betriebspunktes anhand der Farbe kenntlich gemacht. Wiederum sind außer dem Brenngasdurchfluss auch der Gesamtgasdurchfluss (unverbrannt) und die Abgasmenge aufgetragen sowie auf der y-Achse jeweils die zugehörige Brennerleistung. Da der Punktbrenner zumeist mit zusätzlicher Luftzumischung betrieben wurde, ist diese als separate Diagrammserie ebenfalls mit abgebildet. Die Berechnung eines „Gesamt- λ “ wurde nicht durchgeführt, da dieser Wert eine Mischung aus λ -Oxy-Fuel und λ -Airfuel darstellen würde und daher nicht einfach interpretiert werden könnte. Zudem wären die Werte grundsätzlich höher als $\lambda = 1$, d. h. theoretisch trägt die Zusatzluft nichts mehr zur Verbrennungsenergie bei, sondern erhöht nur noch die Strömungsgeschwindigkeit und kühlt die Flamme. Der zweite Effekt scheint dabei viel wichtiger zu sein, da die Zusatzluft auch bei höherem Gesamtdurchfluss notwendig war, um ein Glühen des Brenners zu unterbinden. Um ähnliche Einstellungen ohne Zusatzluft zu erreichen, könnte ein λ -Oxy-Fuel eingestellt werden, welches einer Erhöhung des Sauerstoffdurchflusses von $\geq 0,3$ l/min entspricht.

Zu erwähnen ist noch, dass der Punktbrenner für die Studie kopfüber betrieben wurde, so wie er ggf. bei der Bodenformung (im Gegensatz zur Verwendung als Aufstechbrenner für die Crimpformung) eingesetzt wird. Dies ist für den unteren Grenzbereich die kritischere Einbaulage. Für den oberen Grenzbereich ist die Einbaulage vernachlässigbar.

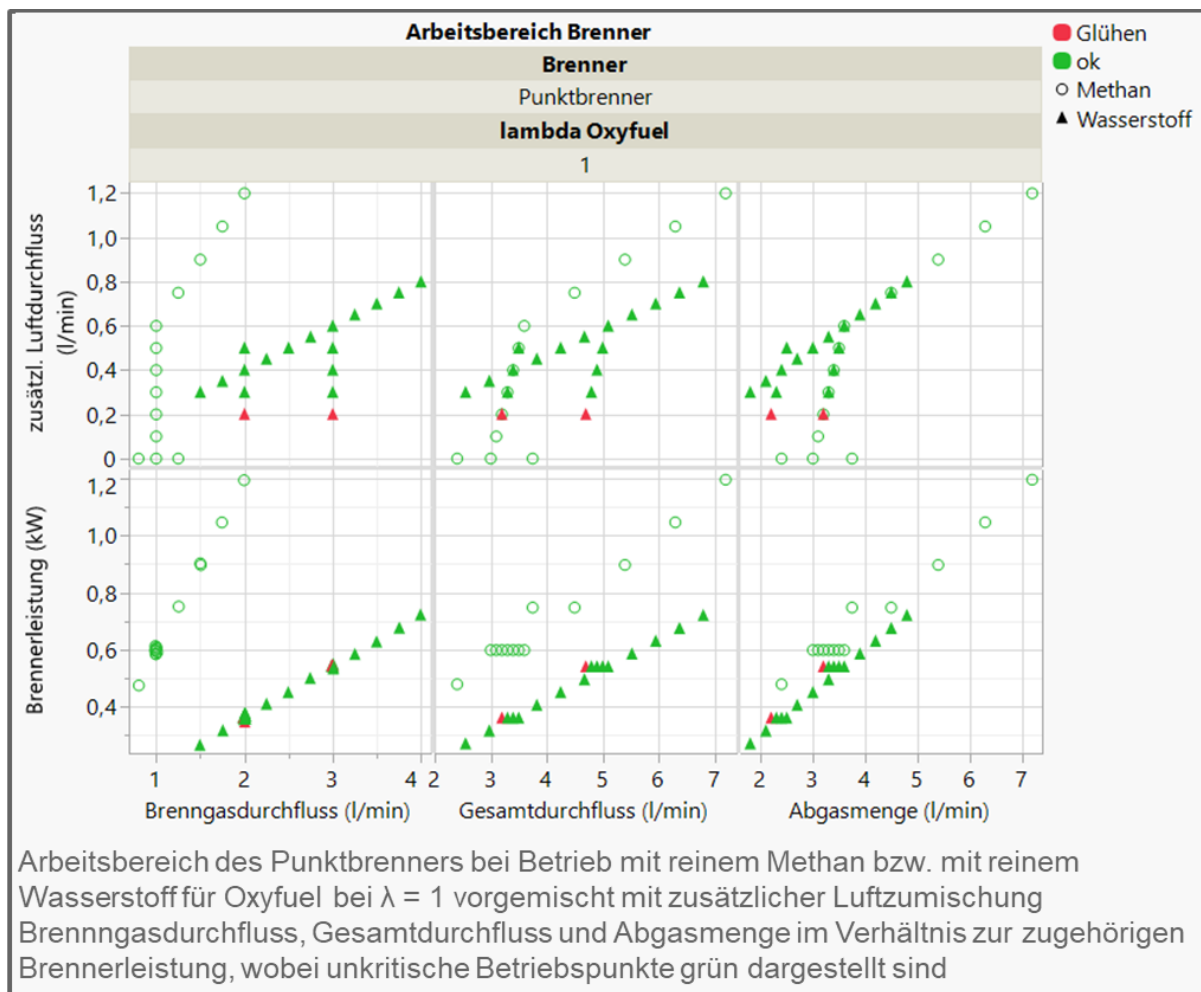


Abbildung 103: Variierter Parameterbereich bzw. Arbeitsbereich Punktbrenner 1L0.8 und Bewertung des jeweiligen Betriebspunktes. Dargestellt sind variierter Brenngasdurchfluss, Gesamtdurchfluss und Abgasmenge jeweils mit zugehöriger Brennerleistung und zugehörigem zusätzlichen Luftdurchfluss (Quelle: SCHOTT)

Zusammenfassend kann man sagen, dass das Parameterscreening zur Ermittlung der Arbeitsbereiche für Wasserstoff im Vergleich zu Methan nachfolgendes ergab:

- Linienbrenner
 - Der Arbeitsbereich für Wasserstoff ist deutlich größer.
 - Der Arbeitsbereich für Wasserstoff ist zu höheren Leistungsbereichen verschoben.
- Punktbrenner
 - Der Arbeitsbereich für Wasserstoff ist wie erwartet bezogen auf die Durchflüsse nach unten hin früher begrenzt.
 - Es wird für den Wasserstoffbetrieb eine Luftbeimischung oder $\lambda \gg 1$ benötigt.
 - Der Arbeitsbereich für Wasserstoff scheint ähnlich groß zu sein.
 - Der Arbeitsbereich für Wasserstoff ist zu niedrigeren Leistungen verschoben.
- Die Arbeitsbereiche weisen deutliche Überdeckungen mit den Arbeitsbereichen bei Erdgasbetrieb auf. Damit sind wasserstoffspezifische Anpassungen der Brennerdesigns trotz der deutlich unterschiedlichen Gasdurchflussmengen und Flammengeschwindigkeiten entgegen den ursprünglichen Erwartungen vermutlich für viele Einsatzbereiche in der Produktion nicht erforderlich. Sollten dennoch Brenner für den unteren Leistungsbereich benötigt werden, kann für diese auf Grundlage der vorhandenen Brenner ein Design mit weiterem Lochabstand oder kleineren Lochdurchmessern gewählt werden. Eine explizitere Auslegung ist nicht notwendig.

Um den Leistungseintrag in Form des Aufheizverhaltens und der erhaltenen Temperaturverteilungen bewerten zu können, ist eine Temperaturmessung mittels IR-Kamera erforderlich. Diese zeigte sich zunächst als problematisch, da sie eine sehr hohe Streuung der Messwerte aufwies. Bei genauerer Betrachtung wurde festgestellt, dass sich die Streuung an einem Versuchstag gegenüber dem Vergleich mit anderen Versuchstagen unterschied:

- innerhalb eines Probensettings an einem Versuchstag → Temperaturspanne ca. 20 K
- Reproversuche an anderen Versuchstagen → Offset bis 60 K,

d. h. die Parametervariationen innerhalb eines Versuchstags lieferten in sich stimmige Ergebnisse, problematisch war die Reproduzierbarkeit des Mess-/Versuchssetups.

Die Reproduzierbarkeit konnte durch eine Optimierung des Setups sowie der Vorgehensweise bei Inbetriebnahme am Versuchstag deutlich verbessert werden. Bspw. wurde, um eine Perspektivänderung durch An- und Abbau der IR-Kamera mittels Schnellspannarm zu umgehen, eine fixe Montageposition mit eigener Kamerahalterung, welche über einen Adapter an einem Aluminiumprofil montiert wurde, im Teststand implementiert (Abbildung 104). Die Halterung verfügt über eine Feinjustagemöglichkeit zur Neigungseinstellung, so dass auch eine horizontale Ausrichtung auf die Trennebene realisiert werden konnte. Aufgrund des geringeren Bauraums konnte der Messabstand zudem etwas vergrößert werden, was bei Bedarf die Verwendung des Kamera-Autofokus ermöglicht. Das Versuchssetup in Wiederholungstests zeigte, dass die nun erzielten Ergebnisse der Messreihen zwar nicht identisch sind, dennoch die Verbesserung bzgl. Reproduzierbarkeit aufzeigten. Mit diesem optimierten Vorgehen wurden Parameterstudien zum Aufheizverhalten durchgeführt und mittels IR-Messungen bewertet.



Abbildung 104: Messsetup mit fixer Montageposition (Quelle: SCHOTT)

Um die Unsicherheit bzgl. Brenngasleistung und der Messgenauigkeit der Gasdurchflussmessung für die Parameterstudien gering zu halten, wurde, wenn nicht anders beschrieben, Methan als Referenzgas zum Wasserstoff verwendet. Es besitzt im Gegensatz zum Erdgas eine definierte Zusammensetzung und damit eine definierte Brenngasleistung. Zudem sind die „Erdgas“- Mass Flow Controller (MFC) der Gasmischer auf Methan kalibriert, was die allgemein übliche Vorgehensweise ist. Es wurden je Einstellung im Allgemeinen 5 Proben hergestellt und bewertet.

Zur Ermittlung des Einflusses der Brennerleistung auf das Aufheizen wurde ein Parameterscreening für ein Rohr mit 30 mm Durchmesser durchgeführt. Die Leistungen bei Methan- bzw. Wasserstoffbetrieb wurden in einem ähnlichen Leistungsbereich variiert. Es wurde jeweils die maximale Temperatur $T_{\max}$ des Glases nach einem festen Zeitpunkt ermittelt. Die erreichten Temperaturen sind in Abbildung 105 links über den Brenngasdurchfluss, rechts über die zugehörige Brenngasleistung aufgetragen.

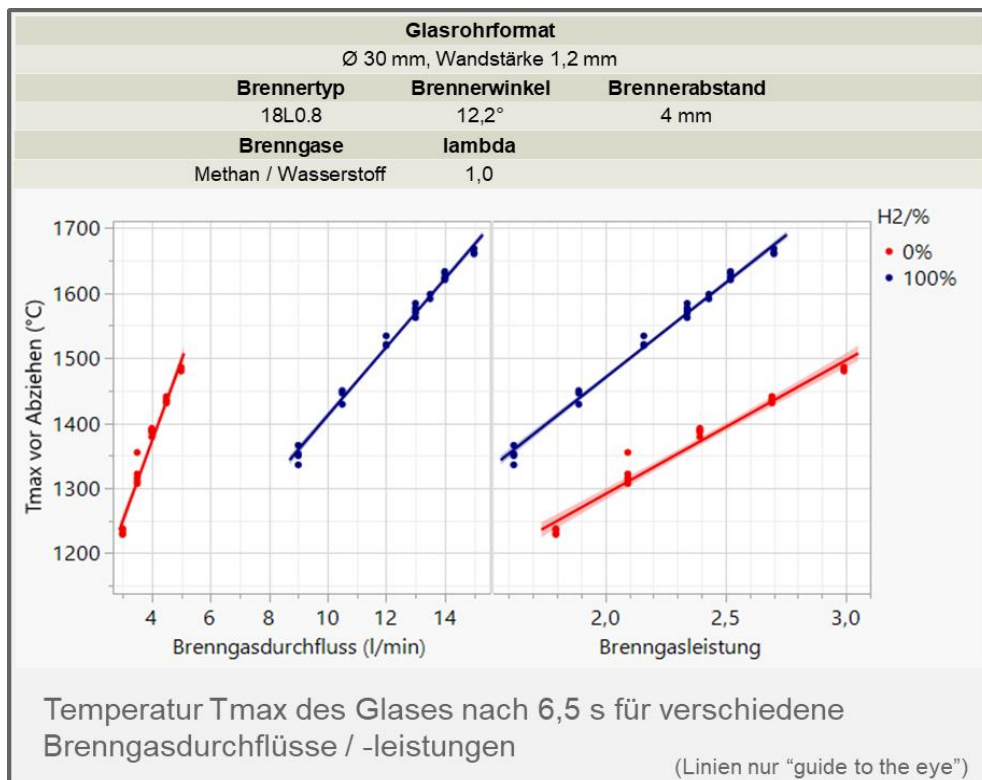


Abbildung 105: Einfluss Brenngasdurchfluss/-leistung auf das Temperaturniveau $T_{\max}$ (Quelle: SCHOTT)

Ergebnisse:

- Für beide Betriebsarten steigt die Temperatur mit zunehmender Brenngasleistung näherungsweise linear.
- Der Temperaturanstieg ist für Wasserstoffbetrieb höher als für Erdgasbetrieb.
- Die erreichten Temperaturen liegen bei gleicher Brenngasleistung für Wasserstoffbetrieb 150 - 200 K höher als für Methanbetrieb.
- Da der Temperaturanstieg - bezogen auf die Brenngasleistung - so groß ist, sollten auch aus diesem Grund MFC zur Durchflussregelung verwendet werden, um eine reproduzierbare und prozessstabile Produktionsfahrweise zu erhalten.

Zur Bestimmung des Einflusses einer Wasserstoffbeimischung zum Methan auf das Aufheizverhalten von Glasprodukten wurde ebenfalls eine Parameterstudie durchgeführt. Die Brenngasleistung wurde für jedes Parametersetting konstant gehalten, während der Wasserstoffanteil im Brenngas variiert wurde. Des Weiteren wurden für die einzelnen Brenngasgemische zusätzlich Messreihen mit verschiedenen Sauerstoffanteilen (λ) durchgeführt. Abbildung 106 zeigt die ermittelten Temperaturen $T_{\max}$ des Glases nach 6,5 s für die verschiedenen Einstellungen.

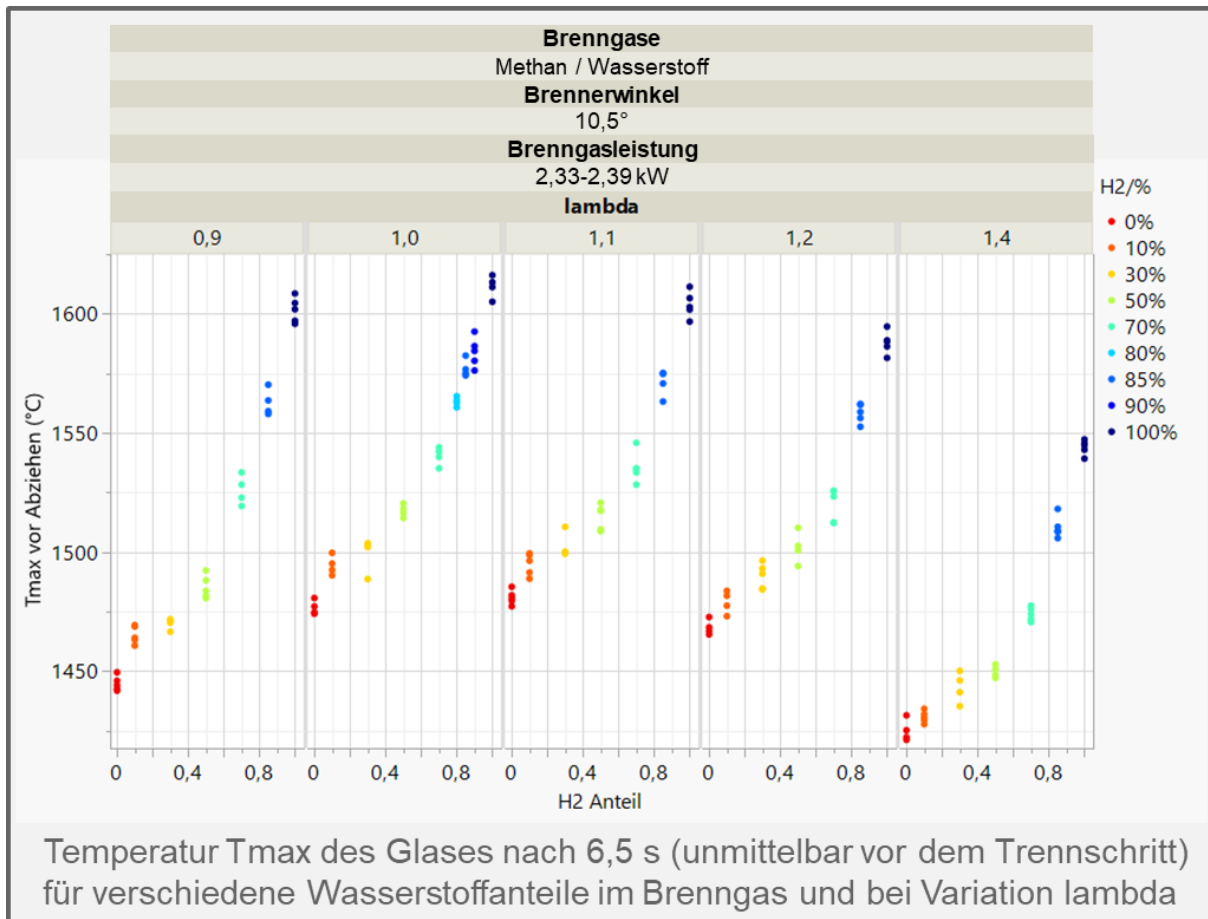


Abbildung 106: Einfluss Wasserstoffanteil auf Temperaturniveau $T_{\max}$ für verschiedene λ bei nahezu konstanter Brenngasleistung (Quelle: SCHOTT)

Ergebnisse:

- Es wurde gegenüber reinem Methan ein Anstieg des $T_{\max}$ mit steigendem Wasserstoffanteil gemessen
 - bei 10 - 30 Vol.-% H_2 -Anteil ein Anstieg um 10 - 25 K, was in der Größenordnung von ca. 0,6 - 1,8 % liegt
 - bei 100 Vol.-% H_2 ein Anstieg um 120 - 150 K, was in der Größenordnung von ca. 8 - 10 % liegt
- Der Anstieg von $T_{\max}$ mit steigendem Wasserstoffanteil erfolgt nicht linear, sondern ist bei niedrigen Anteilen flacher und bei hohen Wasserstoffanteilen deutlich steiler.
- Die ermittelten Temperaturen $T_{\max}$ lagen für $\lambda = 1$ und 1,1 auf ähnlichem Niveau und höher als für lambda-Werte außerhalb dieses Bereichs, d. h. die Brenner arbeiten am effektivsten im Bereich $\lambda = 1$ und 1,1.

Um die Unterschiede im $T_{\max}$ genauer zu verstehen, wurden die Temperaturprofile längs der Rohrachse vor dem Abziehen betrachtet. Exemplarisch sind in Abbildung 107 für $\lambda = 1$ die Profile für reines Methan bzw. reinen Wasserstoffbetrieb dargestellt. Dabei können nachfolgende Beobachtungen gemacht werden:

- Die Maximaltemperatur liegt für den H_2 -Betrieb höher.
- Das Temperaturprofil für den H_2 -Betrieb ist insgesamt etwas schmäler.
- Die Temperaturprofile für H_2 -Betrieb und Methan-Betrieb schneiden sich für das getestete Setting bei $\sim 1.000^\circ\text{C}$, d. h. die Glasmenge, die heißer als 1.000°C ist, ist etwa gleich groß.

Daraus ergeben sich nachfolgende Möglichkeiten und Risiken:

- Bei Bedarf kann das schärfere Profil durch eine Erhöhung des Brennerwinkels ausgeglichen werden.

- Ggf. kann die Brennerleistung reduziert werden
- ☞ Könnte die Brennerleistung nicht reduziert werden, ergäbe sich eine
 - höhere Verdampfungsrate, welche die Glaszusammensetzung beeinflusst
 - höhere Gefahr für Reboil, d.h. für eine Blasenbildung.

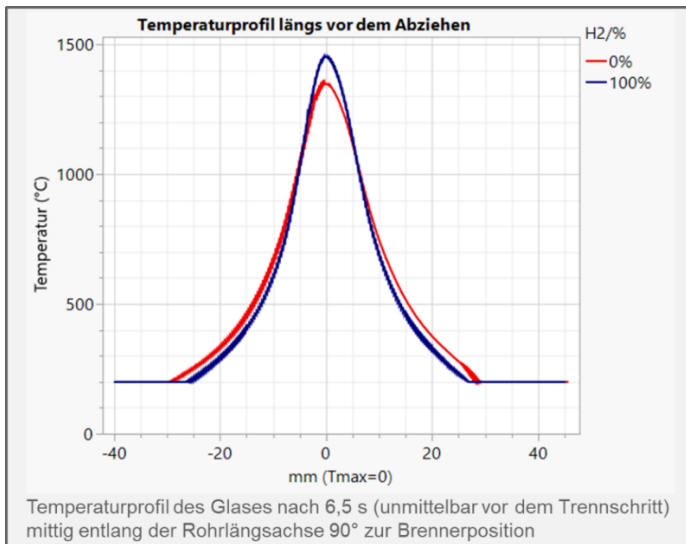


Abbildung 107:

Einfluss Brenngas auf das Temperaturprofil beim Aufheizen

(Quelle: SCHOTT)

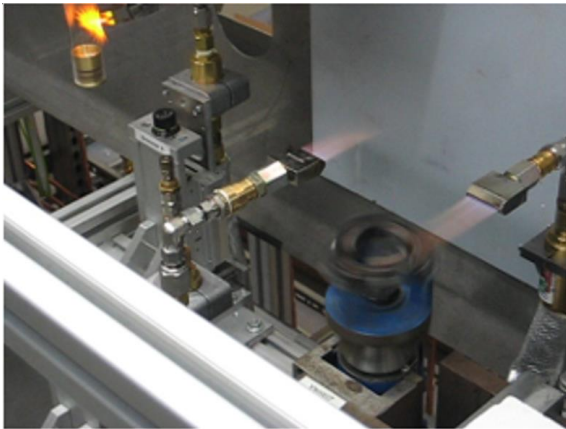
Um den Einfluss des Brennerabstands zum Glas auf das Aufheizverhalten zu bestimmen, wurde eine erste Parameterstudie durchgeführt. Es wurde wiederum jeweils die Temperatur $T_{\max}$ des Glases nach 6,5 s (unmittelbar vor dem Trennschritt) als Kenngröße gewählt. In der Studie erfolgte die Variation des Abstands Brenner zu Glas in 0,2 mm-Schritten. Sie dient dazu, die Empfindlichkeit hinsichtlich Justagefehler des Brennersetups zu bewerten. Die Brennerleistung wurde so gewählt, dass für den weiteren Brennerabstand sowohl bei Methanbetrieb als auch bei reinem Wasserstoffbetrieb im Mittel die gleiche Temperatur $T_{\max}$ vor Abziehen erreicht wurde.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

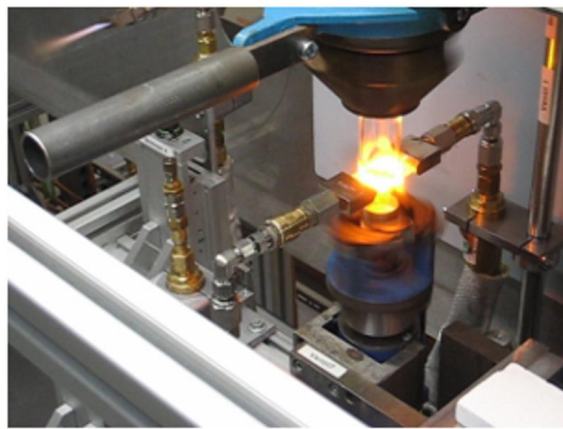
- Der Zusammenhang zwischen Brennerabstand und $T_{\max}$ kann in erster Näherung als linear beschrieben werden.
- Für 100 Vol.-% Methan ergibt sich ein Temperaturunterschied von ca. 7 K / 0,2 mm.
- Für 100 Vol.-% H_2 ergibt sich ein Temperaturunterschied von ca. 12 K / 0,2 mm.
- Der Brennerabstand hat einen signifikanten Einfluss auf die Aufheiztemperatur, wobei er für H_2 größer ist als für Methan.
- Fazit für Produktionssetup: Ungenauigkeiten im Produktionssetup wirken sich bei Wasserstoffbetrieb deutlicher aus als bei Erdgasbetrieb, liegen jedoch in einer Größenordnung, die handhabbar erscheint.

Die Bewertung der in der Produktion üblichen Brenneranordnung beim Trennschritt mit zwei sich gegenüberstehenden Trennbrennern erfolgte durch entsprechende Teststandversuche. Zur Vorbereitung des Trennschritts wird das Rohrstück zunächst vorgewärmt, bevor es für den Trennschritt mit zwei sich gegenüberstehenden Trennbrennern aufgeheizt und dann abgezogen wird. Eine Bildfolge zum Vorwärmen und Trennen am Teststand ist in Abbildung 108 dargestellt. Für das Vorwärmen mit Wasserstoffbrenner war ein größerer Neigungswinkel erforderlich als beim Erdgasbrenner, um mit der schärferen Flamme eine vergleichbar breite Aufheizzone zu erhalten. Die Leistung in diesem Schritt musste dazu überproportional erhöht werden, lag aber noch im Arbeitsbereich des Standardbrenners. Eine Neuauslegung des Brenners war nicht erforderlich. Beim

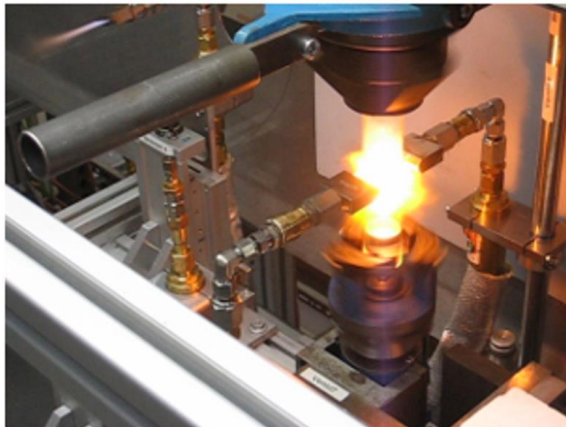
Trennschritt verhielten sich die beiden gegenüberliegenden Trennbrenner bei Wasserstoffbetrieb ähnlich dem Erdgasbetrieb. Es wurde keine außergewöhnliche Temperaturbeanspruchung oder Glühen der Brennerköpfe festgestellt. Die Trennbrennerleistung musste im Verhältnis zum Erdgasprozess deutlich geringer eingestellt werden. Die untere Leistungsgrenze der Brenner wurde dadurch erreicht. Für einen Dauerbetrieb mit einem genügend großen Prozessfenster ist daher eine Neuauslegung dieser Brenner notwendig. Vermutlich kann dies einfach durch eine Reduktion der Anzahl an Brennerlöchern gelöst werden. Prinzipiell kann der Trennprozess hinsichtlich Vorgehensweise anhand der Erfahrungen aus dem Erdgasprozess eingestellt werden. Er stellt demnach kein Ausschlusskriterium für einen Wasserstoffprozess dar.



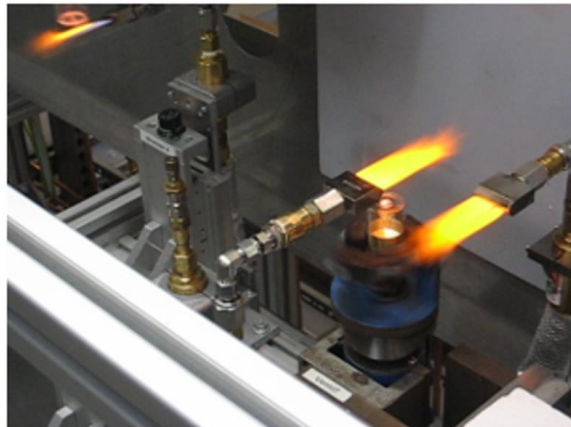
Vorwärmen mit schräg gestelltem Brenner



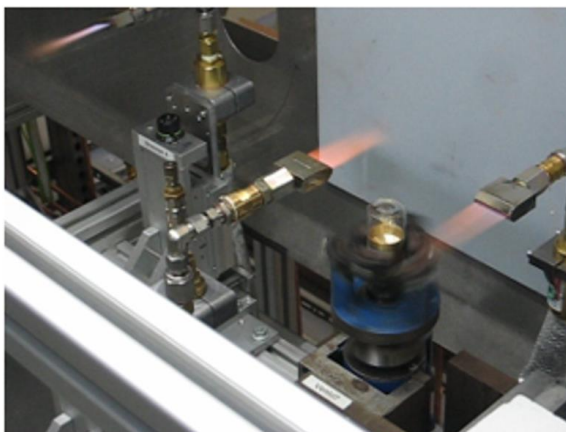
Aufheizen Glasrohrabschnitt mit zwei sich gegenüberstehenden Brennern



Abziehen und Trennen



Getrenntes Glasrohr



Getrenntes Glasrohr nach Abkühlen

Abbildung 108:

Bildfolge zum Vorwärmen und Trennen
(Quelle: SCHOTT)

Bewertung des H₂-Einsatzes für den Formgebungsprozess

Aufgrund der bisherigen Versuche ergeben sich prozessseitig bisher nachfolgende Einschätzungen für 10 – 30 Vol.-% H₂-Anteil:

- Die Standard-Linienbrenner können verwendet werden und die Arbeitsbereiche erscheinen ausreichend.
- Der Standard-Punktbrenner kann verwendet werden, wobei ggf. für den Betrieb eine Luftbeimischung oder ein höherer Sauerstoffanteil erforderlich ist.
- Die Flammenkegel und -fahne sind für einen H₂-Anteil bis 30 Vol.-% gut erkennbar und können zur visuellen Beurteilung der Brennerleistung hinzugezogen werden.
- Die Brenner können durch qualifiziertes Personal anhand bisheriger Erfahrungen eingestellt werden, wobei zu beachten ist, dass die Prozessfenster mit zunehmendem H₂-Anteil im Brenngas kleiner werden.
- Zu erwartende notwendige Prozessänderungen können mittels bisheriger Erfahrungen / Methoden angepasst werden.

⇒ Für eine Beimischung von bis 30 Vol.-% H₂ zu Erdgas wird nach derzeitigen Versuchsergebnissen erwartet, dass die Unterschiede zum reinen Erdgasbetrieb so gering sind, dass bisher verwendete Brenner mit dem bisherigen Standard-Equipment betrieben werden können. Des Weiteren wird erwartet, dass die einzelnen Fertigungsschritte mit den vorliegenden Erfahrungen / Methoden so optimiert werden können, dass das heutige Produktspektrum bzgl. dimensioneller und kosmetischer Spezifikationen abgebildet werden kann.

Einschätzung für den H₂-Betrieb (100 %)

Brennerbetrieb

- Die Standard-Linienbrenner können verwendet werden und die Arbeitsbereiche erscheinen ausreichend.
- Der Standard-Punktbrenner kann verwendet werden, wobei für den Betrieb eine Luftbeimischung oder ein deutlich höherer Sauerstoffanteil erforderlich ist.
- Die Flammenkegel und -fahne können für einen reinen H₂-Betrieb **NICHT** zur visuellen Beurteilung der Brennerleistung hinzugezogen werden, weshalb für deren Einstellung zwingend Messmittel (Durchflussmesser oder Durchflussregler) notwendig sind.
- Da das Aufheizprofil eines Brenners bei reinem H₂-Betrieb schärfer ist, muss ggf. zum Erhalt der im jeweiligen Arbeitsschritt gewünschten Aufheizzonenbreite jeweils eine spezifische Winkeleinstellung der Linienbrenner neu definiert werden.
- Da Abstandsvariationen einen größeren Einfluss gegenüber dem Standard-Prozess zeigen, muss ggf. der Abstand der Brenner zum Glas bzw. deren Justagegenauigkeit neu definiert werden.
- Werden die Brenner kopfüber betrieben, wie es für einzelne Prozessschritte notwendig sein kann, müssen Gasmenge / Austrittsgeschwindigkeit gegenüber horizontalem oder vertikalem Betrieb deutlich erhöht werden, damit die Brenner nicht zu glühen anfangen.
- Der H₂-Betrieb von zwei sich gegenüberstehenden Linienbrennern, wie in der Produktion beim Trennschritt erforderlich, verläuft ähnlich dem Erdgasbetrieb. Es wurde keine außergewöhnliche Temperaturbeanspruchung oder Glühen der Brennerköpfe festgestellt, so dass diesbezüglich kein offensichtlicher Handlungsbedarf besteht.

Prozessschritte

- Der Trennschritt ist für die Referenzgeometrien prinzipiell möglich.
- Der Bodenformprozess konnte, inklusive kopfüber betriebener Brenner, bei reinem H₂-Betrieb für die Rohrgeometrien Durchmesser/Wanddicke 16/1,0 mm, 30/1,2 mm und 40/1,5 mm nachgestellt werden. Bodendickenverteilungen in erforderlicher Qualität können erreicht werden.

- Das Aufstechen mittels Punktbrenner bei reinem H₂-Betrieb ist für die Rohrgeometrien Durchmesser/Wanddicke 16/1,0 mm, 30/1,2 mm und 40/1,5 mm mit erforderlicher Performance möglich.
- Für die Aufheizung zur Crimpformung wird nach den bisherigen Erfahrungen kein Verhalten erwartet, das den Einsatz von H₂-Brennern ausschließt.

Für einen Betrieb mit H₂ wird nach derzeitigen Versuchsergebnissen erwartet, dass bisher eingesetzte Brenner verwendet werden können. Im Gegensatz zum Erdgasbetrieb sind allerdings Messmittel (Durchflussmesser oder Durchflussregler) zur Einstellung zwingend notwendig. Die einzelnen Fertigungsschritte sollten dann mit den vorliegenden Erfahrungen / Methoden so optimiert werden können, dass das heutige Produktspektrum bzgl. dimensioneller und kosmetischer Spezifikationen abgebildet werden kann.

5.3.3 Analytik und Bewertung Produkteigenschaften

Die Bewertung der Auswirkungen des Wasserstoffeinsatzes auf Produkteigenschaften erfolgte anhand verschiedener Analysen zu chemischer Beständigkeit, Oberflächeneigenschaften und Verdampfungsprodukten sowie ergänzenden Simulationsrechnungen zu Verdampfungsraten. Die Analysen wurden grundsätzlich vergleichend an mit Wasserstoff und Erdgas/Methan prozessierten Pharmaglas-Proben durchgeführt. Die Analysen im Rahmen dieses Projektes wurden aufgrund der abweichenden Geometrie der am HFG-Teststand hergestellten Proben entsprechend modifiziert.

Bei allen Analysen zeigten sich eher geringe bis keine signifikanten Unterschiede durch den Wasserstoffprozess im Vergleich zum Erdgasprozess. Lediglich hinsichtlich der Delaminationsneigung zeigte sich ggf. ein geringfügig höheres Niveau. Die Ergebnisse bezüglich der Verdampfungsneigung deuten auf ein höheres Verdampfungsniveau, welches sich während der Produktion auf die Anlagenverschmutzung und den damit verbundenen Reinigungsaufwand etc. auswirken kann.

Ein deutlicher Einfluss auf die Produkteigenschaften wird aufgrund der bisher durchgeführten Analysen nicht erwartet. Genauere Aussagen können jedoch erst nach Analyse von unter Produktionsbedingungen gefertigten Proben getroffen werden, da nicht alle Produktionsschritte und Produktionsbedingungen am HFG-Teststand nachgestellt werden können.

6 Untersuchungen zum Einschmelzverhalten mit Mikrowellenbeheizung

Mit Hilfe von Experimenten und numerischen Kalkulationen wurden Schritt für Schritt die Grundlagen auf dem Gebiet der Mikrowellentechnik erarbeitet, die es ermöglichten, Glas kontinuierlich mit Unterstützung von Mikrowellenstrahlung im Technikumsmaßstab aufzuschmelzen. Dabei wurde ein starker Fokus auf die Erarbeitung eines Sicherheitskonzepts gelegt, welches sämtliche Experimente vom Labor bis in den Technikumsmaßstab begleitet. Auf der wissenschaftlich-technischen Seite ging es schwerpunktmäßig um die Fragestellung, wie die Mikrowellenstrahlung möglichst effizient und ohne die Bildung von Hotspots für das Aufschmelzen von Glasgemenge eingesetzt werden kann. Die Grundlagenuntersuchungen im Labormaßstab mit Feuerfestmaterialien (FF) und Glasgemenge (diskontinuierliche Versuche) fanden an der TUBAF statt, während kontinuierliche Versuche an Glasschmelzen bei SCHOTT durchgeführt wurden.

6.1 Untersuchungen zur Mikrowellenabsorption von Feuerfestmaterialien (TUBAF)

Versuchsaufbau und Durchführung

Im ersten Schritt sollten am Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik (IWTT) bestehende Anlagen erweitert und umgebaut werden. Die erste Anlage ist ein dielektrischer Messstand (Abbildung 109, Abbildung 110) zur Bestimmung der temperaturabhängigen, komplexen Dielektrizitätszahlen.

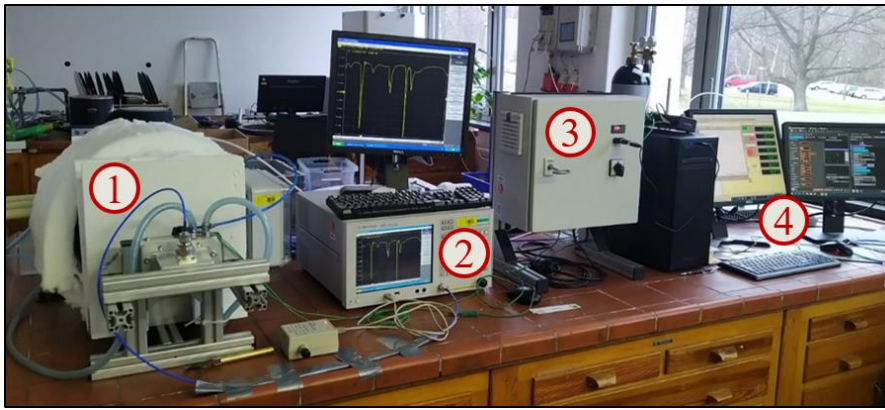


Abbildung 109:

Versuchsstand dielektrische Messung mit (1) Messhohlleiter mit Heizer, (2) Vektor-Netzwerkanalysator, (3) Schaltschrank und (4) Messrechner (Quelle: TUBAF)

Als Verfahren kommt ein modifiziertes Hohlleiterreflektions-Resonanzverfahren (Waveguide reflection resonance technique) zum Einsatz. Die mathematische Umsetzung und Details können der Quelle [25] entnommen werden. Die Probe mit bekannten Dimensionen (Aktuell: Durchmesser = 35 mm, Höhe = 20 mm) wird in den Hohlleiter verbracht. Mit Hilfe des Kurzschlusschiebers wird die Resonanzfrequenz so eingestellt, dass ein möglichst deutliches Signal erreicht wird. Signalerzeugung und Aufzeichnung erfolgt mit einem Vektor-Netzwerkanalysator: Aufgezeichnet wird der Streuparameter S_{11} , der, vereinfacht, eine komplexe Größe aus Signalstärke und Phasenlage in Abhängigkeit von der Frequenz angibt. Aus Signalstärke und Signalbreite sowie der Frequenz des Signalmaximums können die dielektrischen Parameter über ein Gleichungssystem bestimmt werden. Vorteil des Verfahrens ist eine wesentlich höhere Messgenauigkeit für hohe Temperaturen und insbesondere bei Materialien, die eine niedrige Mikrowellen Absorption aufweisen. Darüber hinaus wird eine sehr kleine Mikrowellenleistung (< 1 W) zur Messung verwendet, dadurch wird eine Eigenerwärmung der Proben vermieden. Details dazu können in Quelle [26] gefunden werden. Ein kurzer Überblick über den Messaufbau und Randbedingungen des Verfahrens gibt Abbildung 111.

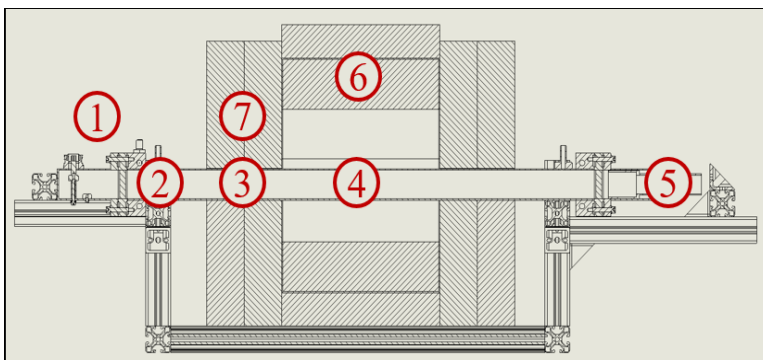


Abbildung 110:

Schnittansicht Messhohlleiter des Versuchsaufbaus dielektrische Messung mit (1) Hohlleiter-Coax-Übergang, (2) Mikrowellenfenster als Strahlungsschutz, (3) Messhohlleiter, (4) Probenposition, (5) Kurzschlusschieber zur automatischen Längen Anpassung, (6) Elektrischer Heizer und (7) Wärmedämmung (Quelle: TUBAF)

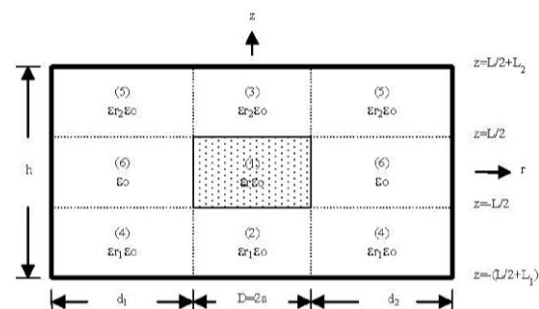
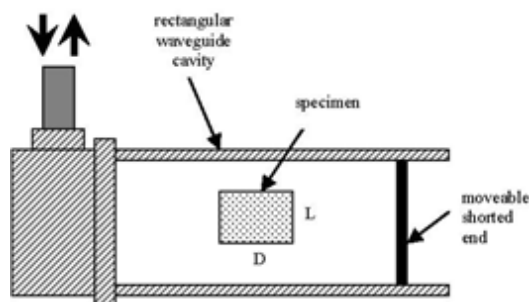


Abbildung 111: Prinzipskizzen für die Funktionsweise des Messverfahrens (links) und Geometrie und Randbedingungen des Verfahrens (rechts) (Quelle: [25]).

Der Versuchsaufbau wurde mehrfach entsprechend den Erfordernissen der Materialien und Randbedingungen angepasst (Abbildung 109, Abbildung 110). Zusätzlich wurden Messungen mit Referenzproben durchgeführt, um kalibrierte Messungen zur Verfügung stellen zu können.

Zur genauen Messung der temperaturabhängigen dielektrischen Parameter, muss das Probenmaterial gleichmäßig durchwärmt werden. Bedingt durch die geringe Wärmeleitfähigkeit von Gemengeschtungen und den Feuerfestmaterialien muss für die Einstellung eines homogenen Temperaturfeldes in der Probe ausreichend Zeit vorgesehen werden. Dazu muss die Probe bei gleichbleibender Ofentemperatur gehalten werden. Es findet eine Erwärmung bis zum stationären Zustand statt. Aus vereinfachten Simulationen wurden eine Aufheiz- und Ausgleichszeit von 7 Stunden für den Temperaturbereich bis 200 °C ermittelt. Ab einer Probentemperatur von 200 °C kann die Haltezeit pro Temperaturschritt auf 30 min reduziert werden. Mit dem verwendeten System kann eine Messtemperatur bis 900 °C realisiert werden.

Neben Messung der dielektrischen Eigenschaften wurden Transmissionsmessungen bei deutlich höheren Mikrowellenleistungen (ca. 1 kW) durchgeführt, um die Ergebnisse der dielektrischen Messungen zu verifizieren und vor allem um das Potenzial von Mikrowellen-Leckstrahlung aus dem Ofenraum abschätzen zu können. Hierfür wurde ein bereits bestehender Versuchsstand modifiziert und eine komplett neue Anlage für die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften aufgebaut. Der Versuchstand ist wesentlich einfacher aufgebaut (Abbildung 112). Hier wird ein Standard-Hohlleiter verwendet, in dem die Probe platziert wird. Die Probe füllt den Hohlleiter aus. Im Hohlleiter können sowohl die reflektierte als auch die transmittierte Mikrowellenleistung gemessen werden. Bei diesen Versuchen werden die Probenkörper ($80 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$) 30 min mit Mikrowellen mit einer Leistung von ca. 600 W bestrahlt. Dabei ist der Autotuner deaktiviert, so dass die Strahlung frei auf den Probekörper trifft. Vor und hinter dem Stein befindet sich eine Leistungsmessung. Aus den aufgenommenen Werten wird anschließend die Absorption, Transmission und Reflexion berechnet. Außerdem wird während des gesamten Versuches die Oberflächentemperatur der Feuerfestprobe gemessen.

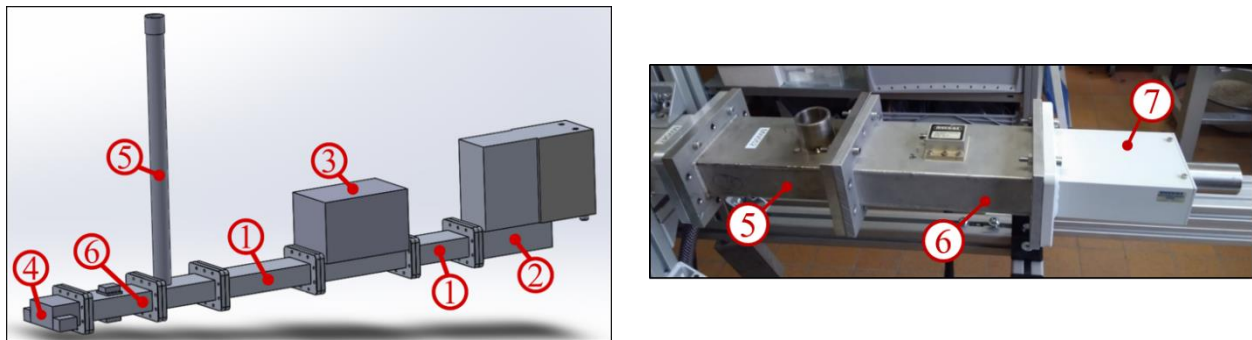


Abbildung 112: Versuchsstand Transmissionsmessung ohne Kurzschlusschieber (links) und mit Kurzschlusschieber (rechts) mit (1) Hohlleitern, (2) Magnetron, (3) Autotuner, (4) Wasserlast, (5) Applikator mit Pyrometerrohr, (6) Richtdetektor und (7) Kurzschlusschieber (Quelle: TUBAF)

Ergebnisse zu den verwendeten Feuerfestmaterialien

Im Rahmen des Projektes wurden von Seiten der TUBAF ausgewählte Feuerfestmaterialien von Glasschmelzanlagen hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht. Dabei wurden die dielektrischen Eigenschaften bestimmt (dielektrischer Versuchsstand) und diese unter nahezu realen Bedingungen validiert (Mikrowellenversuchsstand).

Tabelle 16: Dichten und Hauptkomponenten der Feuerfestprobenmaterialien

Nr.		Material	Dichte [g/cm ³]	Hauptbestandteile	Herstellungsart
1		HZFC	5,40	ZrO ₂	Schmelzgegossen
2		Mullit	2,55	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Gesintert
3		Quarzal	2,00	SiO ₂	Gesintert
4		AZS	3,98	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	Schmelzgegossen

Seitens SCHOTT wurden vier unterschiedliche Materialien zur Verfügung gestellt (Abbildung 113). Diese unterscheiden sich nach ihrem Einsatzgebiet in der Schmelzwanne sowie nach ihrem Herstellungsverfahren, der Dichte und den Hauptbestandteilen, welche in Tabelle 16 zusammengefasst sind.

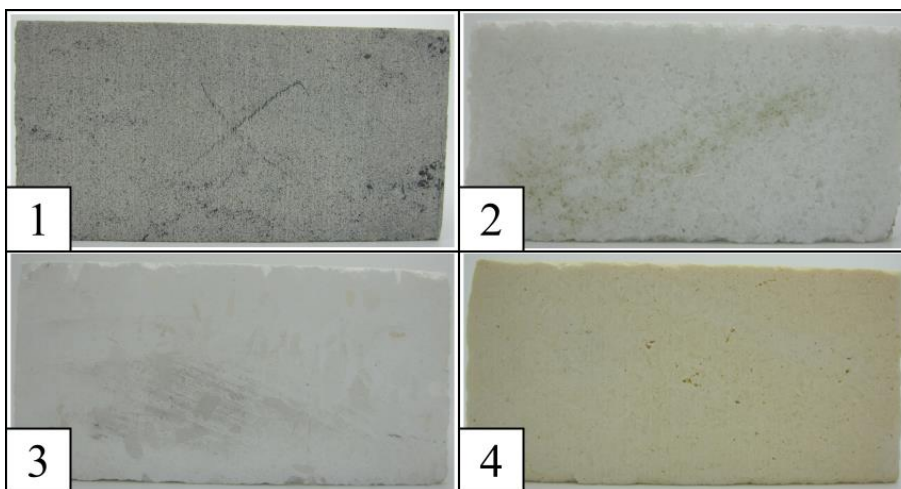


Abbildung 113:
Feuerfestproben:
(1) HZFC,
(2) Mullit,
(3) Quarzal
(4) AZS
(Quelle: TUBAF)

Im Folgenden werden die Ergebnisse für jedes Material dargestellt. Wesentlicher Stoffparameter für die Umwandlung von Mikrowellenstrahlung in Wärme ist der Imaginärteil der dielektrische Permittivität ϵ_r'' .

Quarzal

Das erste untersuchte Material ist Quarzal, ein gesintertter Silica-Werkstoff. Er weist einen geringen Imaginärteil der Permittivität auf (Abbildung 114), was für eine hohe Mikrowellentransmission spricht. Dies konnte mit dem Mikrowellenleistungsversuch bestätigt werden (Abbildung 115).

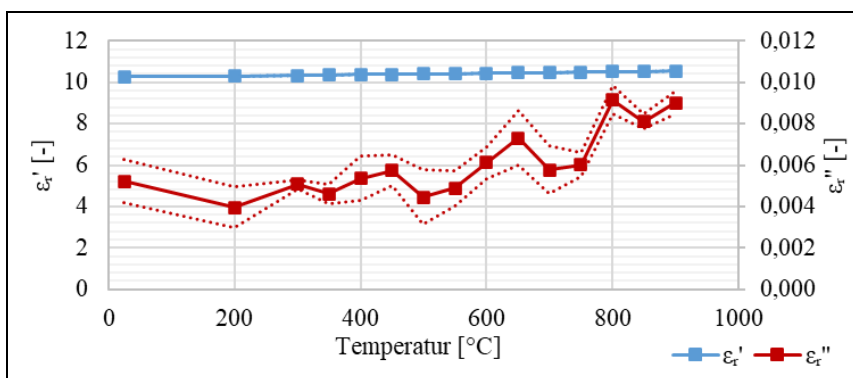


Abbildung 114:
Dielektrische Eigenschaften von Quarzal (ϵ_r' - Realteil der Permittivität; ϵ_r'' - Imaginärteil der Permittivität) im Temperaturbereich von 25 °C bis 900 °C; gestrichelte Linien markieren den Bereich der Standardabweichung (Quelle: TUBAF)

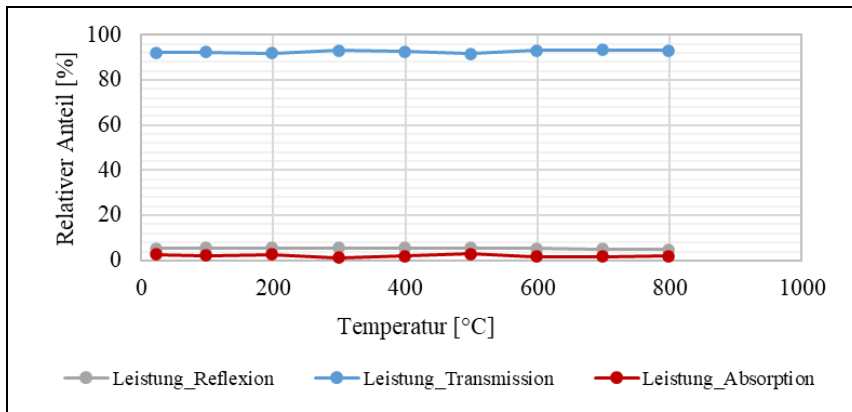


Abbildung 115:

Relative absorbierte, transmittierte und reflektierte Leistung von Quarzal bei einer Mikrowellenleistung von 600 W im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C (Quelle: TUBAF)

Beim Mikrowellenleistungsversuch ist bis 800 °C keine Temperaturabhängigkeit festzustellen, die Transmission liegt nahezu konstant bei ca. 92 % und die Absorption bei ca. 3 %. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei der dielektrischen Messung eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit ab ca. 500 °C.

Mullit

Das zweite Material ist ein gesintertes Mullit. Die dielektrische Messung weist eine sprunghafte Temperaturabhängigkeit ab 600 °C auf, der Imaginärteil der Permittivität steigt stark an (Abbildung 116). Dies konnte mit dem Mikrowellenleistungsversuch prinzipiell bestätigt werden (Abbildung 117).

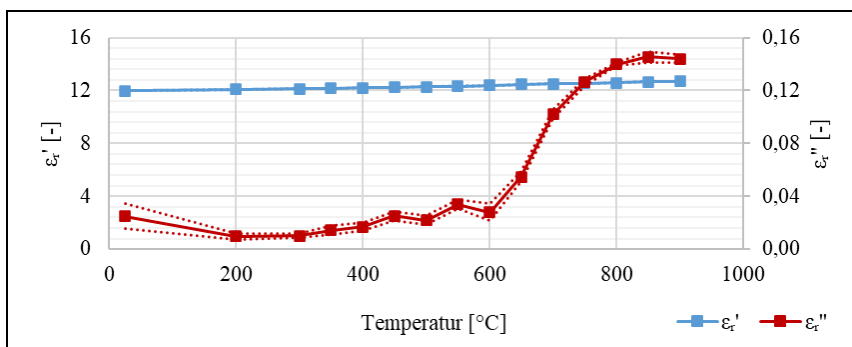


Abbildung 116:

Dielektrischen Eigenschaften von Mullit (ϵ_r' - Realteil der Permittivität; ϵ_r'' - Imaginärteil der Permittivität) im Temperaturbereich von 25 °C bis 900 °C; gestrichelte Linien geben den Bereich der Standardabweichung der Messung an (Quelle: TUBAF)

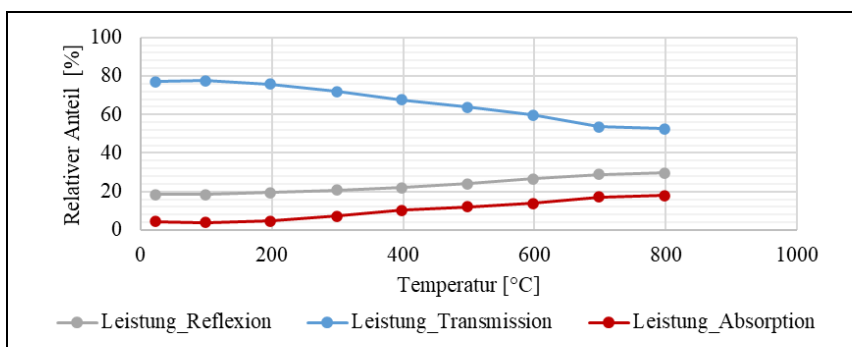


Abbildung 117:

Relative absorbierte, transmittierte und reflektierte Leistung von Mullit bei einer Mikrowellenleistung von 600 W im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C (Quelle: TUBAF)

Bei diesen Versuchen zeigte sich schon eine Temperaturabhängigkeit ab 200 °C, die jedoch deutlich geringer ist als bei der dielektrischen Messung ausfällt. Dies kann auf eine Temperaturinhomogenität im Inneren der Probe zurückzuführen sein.

HZFC

Von den schmelzgegossenen Feuerfestmaterialien wurde zuerst HZFC untersucht. Bei der dielektrischen Messung zeigte sich keine starke Temperaturabhängigkeit (Abbildung 118). Lediglich im Temperaturbereich von

200 °C bis 800 °C war ein leichter Anstieg des Imaginärteils der Permittivität erkennbar. Dies konnte grundlegend mit dem Mikrowellenleistungsversuch bestätigt werden (Abbildung 119). Dabei zeigte sich eine sehr geringe Transmission von annähernd 0%. Stattdessen aber eine hohe Reflexion und eine Absorption im Bereich zwischen 40 % und 55 %. Dies könnte auf andere Effekte als dielektrische zurückzuführen sein.

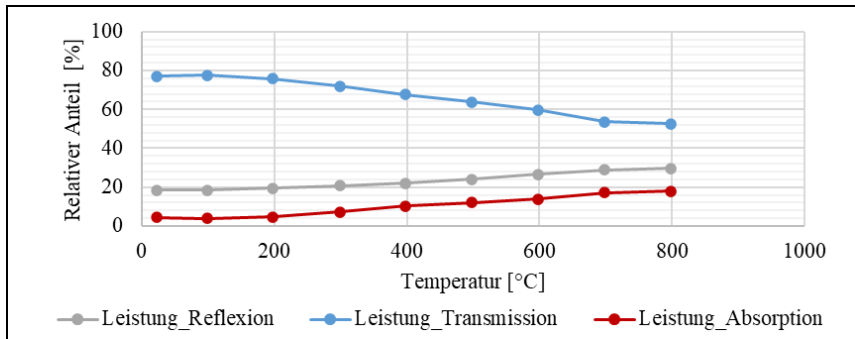


Abbildung 118:

Dielektrische Eigenschaften von HZFC (ϵ_r' - Realteil der Permittivität; ϵ_r'' - Imaginärteil der Permittivität) im Temperaturbereich von 25 °C bis 900 °C; gestrichelte Linien geben den Bereich der Standardabweichung der Messung an (Quelle: TUBAF)

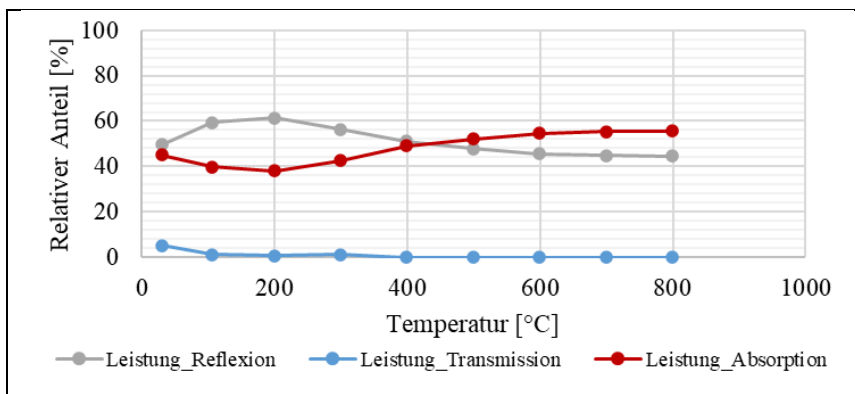


Abbildung 119:

Relative absorbierte, transmittierte und reflektierte Leistung von HZFC bei einer Mikrowellenleistung von 600 W im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C (Quelle: TUBAF)

AZS

Abschließend wurde ein schmelzgegossener AZS untersucht. Im Vergleich zu den anderen Materialien weist dieser Stein ab etwa 400 °C einen stark steigenden Wert für den Imaginärteil der Permittivität auf (Abbildung 120). Der Mikrowellenleistungsversuch bestätigt dies (Abbildung 121). Jedoch zeigt sich hier schon eine Temperaturabhängigkeit ab 200 °C. Die Absorption erreicht ein Maximum von 80 % bei 600 °C bis 800 °C. Dies kann auf eine Temperaturinhomogenität im Inneren der Probe zurückzuführen sein.

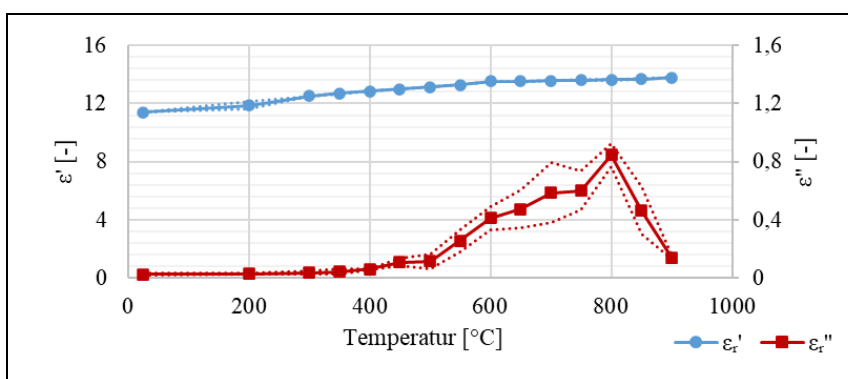


Abbildung 120:

Dielektrische Eigenschaften von AZS (ϵ_r' - Realteil der Permittivität; ϵ_r'' - Imaginärteil der Permittivität) im Temperaturbereich von 25 °C bis 900 °C; gestrichelte Linien geben den Bereich der Standardabweichung der Messung an (Quelle: TUBAF)

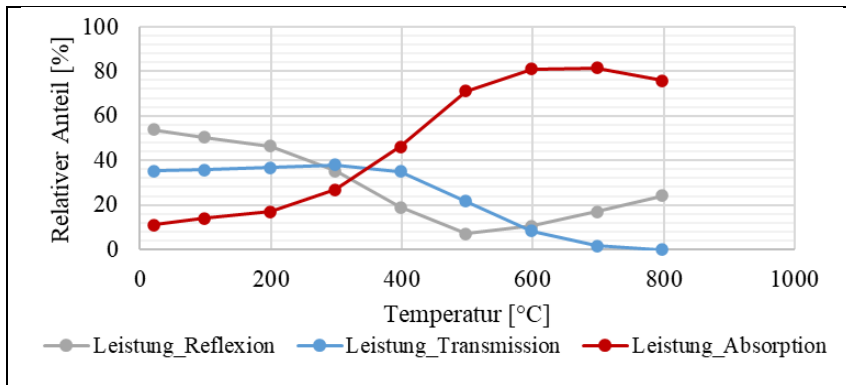


Abbildung 121:

Relative absorbierte, transmittierte und reflektierte Leistung von AZS bei einer Mikrowellenleistung von 600 W im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C
(Quelle: TUBAF)

Bei den Ergebnissen sollte berücksichtigt werden, dass die Mikrowellenleistungsversuche nur einmal pro Material durchgeführt werden konnten. Somit ist keine statistische Beurteilung möglich.

6.2 Laborversuche zu den Mikrowelleneigenschaften von Glasgemenge (TUBAF)

Für das Aufschmelzen des Glases bzw. Glasgemenges wurde die bereits beschriebenen Anlagen (Abbildung 111; Abbildung 112) verwendet, die auch schon für die Feuerfestmaterialien genutzt wurden. Bei den Aufschmelzversuchen wird die Anlage zur Mikrowellenabsorption umgebaut und ein spezieller Applikator (Prozessraum) eingesetzt, durch den das Feldmaximum gezielt auf das Gemenge gelenkt werden kann. Aufgrund von verschiedenen Gefahrenstoffen im Gemenge wurde die Anlage mit einer Einhausung mit integrierter Absaugung aufgerüstet. Dadurch kam es zu Verzögerungen in der Versuchsdurchführung.

Ergebnisse Untersuchungen von Gemenge für die Glasherstellung

Zusätzlich sollten Gemenge hinsichtlich ihrer Eigenschaften unter Mikrowelleneinfluss untersucht werden. Dafür hat SCHOTT ein Alumosilikatglas zur Verfügung gestellt.

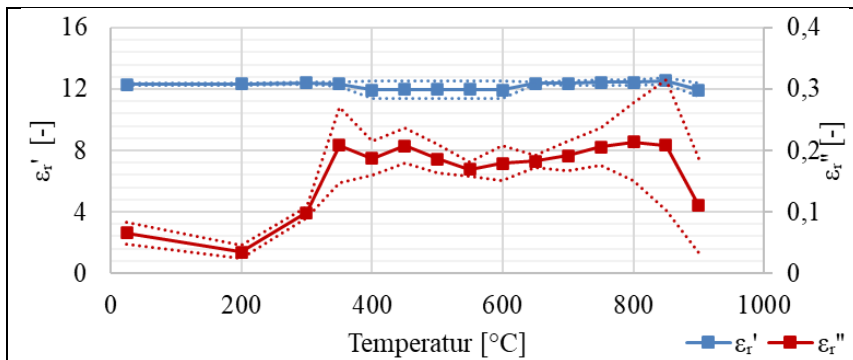


Abbildung 122:

Dielektrische Eigenschaften vom Gemengesatz vom Alumosilikatglas (ϵ_r' - Realteil der Permittivität; ϵ_r'' - Imaginärteil der Permittivität) im Temperaturbereich von 25 °C bis 900 °C; gestrichelte Linien geben den Bereich der Standardabweichung der Messung an
(Quelle: TUBAF)

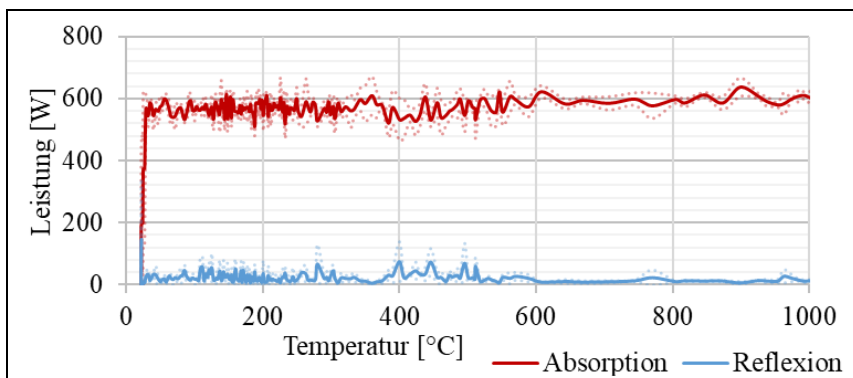


Abbildung 123:

Schmelzversuch des Alumosilikat-Gemenges unter Mikrowelleneinfluss bei einer Bestrahlung von 600 W
(Quelle: TUBAF)

Aus der dielektrischen Messung wird eine Temperaturabhängigkeit ab 200 °C sichtbar (Abbildung 122). Der Wert für den Imaginärteil der Permittivität steigt deutlich an und bleibt ab 350 °C auf einem nahezu konstanten Niveau. Im Vergleich dazu wurden keine Transmissionsmessungen im Mikrowellenversuchsstand durchgeführt, stattdessen wurde das Absorptions- und Aufschmelzverhalten untersucht (Abbildung 123). Es zeigt sich eine hohe Absorption im Gemenge, d.h. die Umsetzung der Wärme im Gemenge ist sehr gut möglich.

6.3 Versuche in der Technikumsanlage (SCHOTT)

6.3.1 Vorversuche

Um die Implementierung der Mikrowelle in die Glasschmelze zu gewährleisten, wurden bei Schott zunächst mehrere Vorversuche durchgeführt. Dazu gehörte ein sogenannter „Kalt-Test“, bei dem ein mit Wasser gefüllter Aluminiumtiegel verwendet wurde, um die Technologie besser kennenzulernen und bei auftretenden Fehlern die Anlage schnell stoppen zu können. Ziel dieser Versuche war, das finale Design für die Heißversuche in einem Platintiegel und das Arbeitssicherheitskonzept auszuarbeiten sowie das mathematische Modell mit den Versuchsergebnissen abzugleichen.

Für die Versuche wurde die vorhandene Mikrowellenanlage mit einer Generatorleistung von 0,6 kW bis 6 kW verwendet. Zu Beginn wurde die Anlage und das für die Versuche entwickelte Hohlleitersystem auf Strahlungslecks untersucht. Die gemessenen Werte lagen unterhalb von 5 mW/cm², was das Arbeiten neben der Mikrowellenanlage ermöglichte. Das entwickelte Hohlleitersystem wurde als arbeitssicher eingestuft.

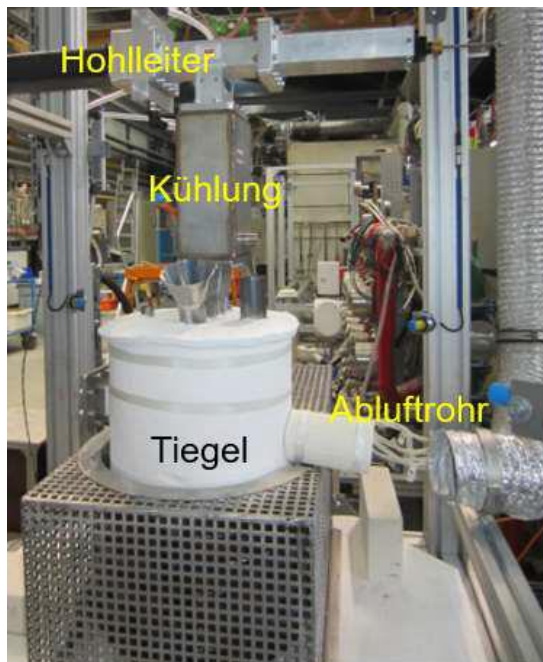


Abbildung 124:

Mikrowellen-Versuchsaufbau mit kontinuierlichem Durchsatz

Quelle: SCHOTT

Der Aluminiumtiegel wurde so konzipiert, dass mehrere geometrisch verschiedene Einkopplungsvarianten untersucht werden konnten. Mit mathematischen Berechnungen wurde für die verschiedenen Einkoppelvarianten optimale Positionen und Ausrichtungen für den Kurzschluss-Schieber ermittelt, um den Reflexionsfaktor zu minimieren. Mit der Minimierung des Reflexionsfaktors stieg die deponierte Heizleistung im Medium. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte war bei zunehmender Erwärmung des Mediums eine Korrektur der Abstimmung (Schieberstellung, Stab-Tuner) notwendig. Ein Ergebnis der Untersuchungen war, dass die geometrische Position der Einkopplung wesentliche Bedeutung zukommt, da die verschiedenen Einkoppelvarianten große Unterschiede in der Verlustleistung zeigten. Diese Versuchsergebnisse stimmten sehr gut

mit der mathematischen Simulation überein. So konnte die geometrische Auslegung für die Heißversuche hinsichtlich Temperatur, Durchsatz und Glasart festgelegt werden. Verschiedene Komponenten des Versuchsstands mussten extra entworfen und gebaut werden. Mit dem hochtemperaturbeständigen Platintiegel wurden kontinuierliche Schmelzversuche mit einem Borosilikatglas und einem Alumosilikatglas durchgeführt. Für eine detaillierte Auswertung wurden fünf Thermoelemente an den Platin-Tiegel angebracht und ein weiteres Thermoelement in das Abgasrohr eingesetzt. Für die Optimierung des Mikrowellen-Wirkungsgrades wurde für die Versuche ein Autotuner von der TUBAF geliehen.

Bei der Versuchsdurchführung im kontinuierlichen Betrieb wurde darauf geachtet, dass der Füllstand im Tiegel durch regelmäßiges Nachlegen von Gemenge entsprechend der Ablaufmenge des geschmolzenen Glases immer konstant war. Mit Hilfe mathematischer Simulationen wurden die Arbeitspunkte für das Borosilikatglas vorgegeben, so wurde der Durchsatz mit 100 g/min und eine mittlere Glasktemperatur von ca. 1.550 °C bestimmt. Damit sich konstante Verhältnisse für ein Betriebszustand im Tiegel einstellten, musste das Glasvolumen mindestens zweifach ausgetauscht werden. Daher betrug die Versuchszeit für jedes Setting ca. 8 h. Ein Bewertungskriterium war die Blasenanzahl pro Minute, die am Tiegelablauf detektiert wurde. Wenn sich der Blasenverlauf über die gesamte Versuchsdauer stetig änderte oder stark schwankte, kennzeichnete dies instabile Schmelzprozesse. Die Versuchseinstellungen, bei denen sich die Blasenanzahl auf einem Niveau stabilisierte, wurden ausgewertet und als Vergleichszustand festgelegt. Als Referenz wurde Glasgemenge ohne Mikrowellenzusatzstrahlung geschmolzen und das Schmelzerggebnis lag bei 500 Blasen/min. Als nächstes wurde derselbe Versuch mit zusätzlichen 3,5 kW Mikrowellenstrahlung durchgeführt. Dabei kam es zu einem instabilen Betrieb und mehreren Ausfällen der Mikrowellenanlage, so dass sie bereits in diesem frühen Versuchsstadium repariert werden musste. Durch den Einsatz der Mikrowelle konnte letztendlich in den Versuchen eine Verbesserung der Blasenqualität um etwa den Faktor 5 erzielt werden.

Das Einschmelzverhalten des Rohgemenges wurde mit einer Kamera aufgezeichnet. Beim Versuch mit der Mikrowelle war das Rohgemenge bereits 4 min nach dem Nachlegen vollständig aufgeschmolzen, während das Gemenge beim Referenzversuch ohne Mikrowelle auch nach 10 min noch nicht vollständig aufgeschmolzen war. Das belegen auch die Fotos am Versuchsende nach 8 Stunden in Abbildung 125. Mit Mikrowellenunterstützung war eine glühende Glasoberfläche sichtbar, wohingegen beim Referenzversuch die Oberfläche vollständig mit Gemenge bedeckt war und keine glühenden Stellen sichtbar waren. Die chemischen Schmelzreaktionen verlaufen mit Mikrowellenunterstützung deutlich schneller.

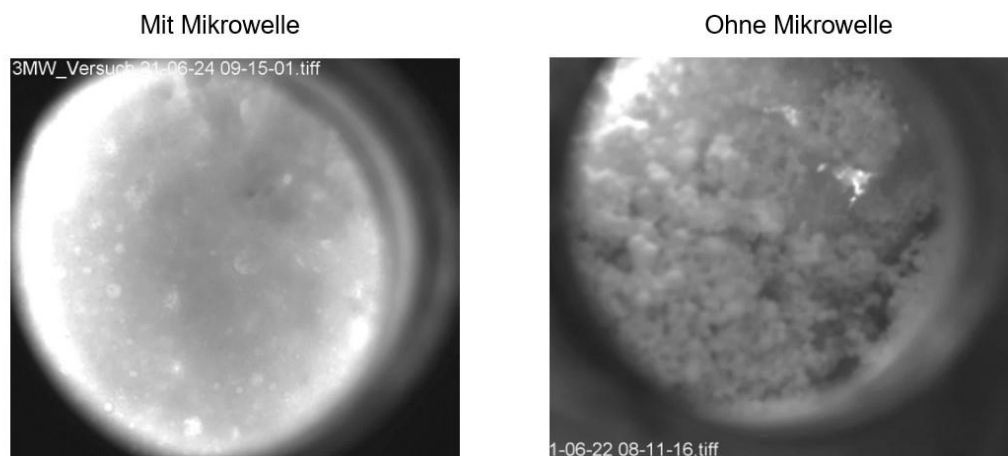


Abbildung 125: Vergleich zum Einschmelzverhalten mit und ohne Mikrowelle (Quelle: SCHOTT)

In der Versuchsreihe mit dem Alumosilikatglas wurden höhere Schmelztemperaturen benötigt und es wurden auch Traceruntersuchungen durchgeführt, um das Verweilzeitverhalten ohne und mit Mikrowelleneinsatz zu

untersuchen. Die Defektanzahl der Online-Zählung lag hier bei ca. 4.000 Defekte/min. Während beim Borosilikatglas Blasen als Defekte detektiert wurden, gehen beim Alumosilikatglas neben Blasen auch Knoten und unaufgeschmolzene Gemengerelikte in die Defektanzahl ein. Während des Versuches mit Mikrowellenstrahlung schaltete sich die Mikrowelle aus Sicherheitsgründen mehrfach ab und zusätzlich ging der Autotuner kaputt. Der Antriebsriemen hatte sich überhitzt und war am Gehäuse angeschmolzen. Um die Versuchsreihe fortsetzen zu können, wurde ein Distanzstück an der Position des Autotuners und für die Impedanzänderungen ein 2-Scheiben-Trafo eingebaut. Durch den Einbau des Trafos wurde Strahlung außerhalb der Anlage detektiert, weshalb eine Einhausung als zusätzliche Schutzmaßnahme gegen die Leckstrahlung installiert werden musste. Aber auch der Trafo überhitzte während des Versuchs und musste ersetzt werden.

Bei den Versuchsergebnissen des Alumosilikatglases mit Mikrowelleneinsatz zeigte die Onlinemessung nur eine geringe Senkung des Defektniveaus gegenüber den Referenzeinstellungen. Die Auswertung der geschmolzenen Proben hingegen offenbarte eine unterschiedliche Schmelzqualität. Während die Proben ohne Mikrowelleneinsatz noch viele Gemengerelikte aufwiesen, hatten die Proben mit Mikrowellenstrahlung nur noch wenige Gemengerelikte und deutlich mehr Blasen. Dies sind Kennzeichen für einen weiter fortgeschrittenen Schmelzprozess. Das verbesserte Schmelzverhalten wurde durch die Tracerversuche bestätigt. Hierbei wird dem Gemenge bei einer Gemengeeinlage eine definierte Tracermenge zugesetzt und ein Verweilzeitspektrum aufgenommen. Um das Aufschmelzverhalten vergleichbar zu halten, wurde von einer bereits im Glas enthaltenen Komponente ein etwas höherer Anteil hinzugefügt und die Schmelzproben mit einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht.

In Abbildung 126 sind die experimentell bestimmten Verweilzeitverhalten der Alumosilikatglasschmelze mit und ohne Mikrowellenunterstützung dargestellt. Es zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Verhalten, die Verweilzeitverteilung ist mit Mikrowelleneinsatz breiter.

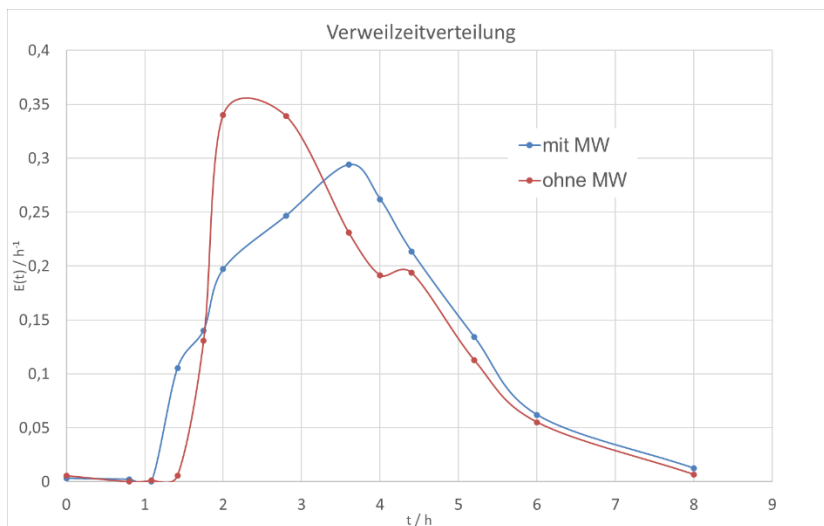


Abbildung 126:

Verweilzeitverhalten ohne (rot) und mit (blau) Mikrowelle in Tracerversuch bestimmt
(Quelle: SCHOTT)

Die Versuchsergebnisse zeigten, dass ohne Autotuner die reflektierte Leistung instabil war und im Bereich von 1 % bis 33 % variierte. Mit dem von der TUBAF geliehenen Autotuner lag die reflektierte Leistung bei konstanten 2 %, die durch das Ausschalten des Autotuners sofort auf 40 % stieg.

Es kann festgestellt werden, dass trotz einer für die Mikrowellentechnologie kritischen Atmosphäre durch Staubbelastung vom Glasgemenge und Verdampfung eine sehr kleine Reflektion der Mikrowellenstrahlung erreicht wurden. Bei den Versuchen mit unterschiedlichen Glastypen konnte der Autotuner die Impedanz sehr

gut regeln und die reflektierte Leistung unter 5 % halten. Auch bei längerer Versuchsdauer lag über die gesamte Versuchsdauer die absorbierte Leistung der Mikrowelle zwischen 95 – 97 %.

Alle Versuche mit den unterschiedlichen Glasschmelzen und Mikrowelleneinsatz führten letztendlich zu einem positiven Ergebnis. Die Glasqualität war beim Alumosilikatglas um den Faktor 2 und beim Borosilikatglas sogar um den Faktor 6 besser im Vergleich zu den jeweiligen Referenzversuchen ohne Mikrowelleneinsatz. Die Ergebnisse bildeten die Grundlage für den Aufbau einer Schmelzwanne zum Einsatz der Mikrowellentechnologie im Technikumsmaßstab.

6.3.2 Mikrowellenversuche am Labmelter im Technikum im Jahr 2023

Für die Mikrowellenversuche wurde der gleiche Wannenaufbau aus Feuerfestmaterial wie für die Wasserstoffversuche verwendet (siehe Kapitel 5.3). Die Versuchswanne bestand aus einem Einschmelzbereich, der mit Elektroden, Brenner und Mikrowellen beheizt werden konnte und aus einem Läuterbereich, der mit Elektroden und Brenner beheizt wurde. Zahlreiche Thermoelemente an unterschiedlichsten Positionen unterstützten die Auswertung zur Temperaturverteilung in dieser Versuchswanne. Am Bodenablauf im Läuterbereich wurde eine automatische Defekterkennung installiert und auch Proben für Analysen entnommen. Diese vollkontinuierlichen Labmelterversuche liefen im Juli und August 2023.

Für die Glasschmelzanlagen aus Feuerfestmaterial musste ein deutlich komplexeres Arbeitssicherheitskonzept erarbeitet werden, da der Betrieb dieser Anlagen sich von Glasschmelzen in Metalltiegeln bezüglich der Strahlungs-Abschirmung stark unterscheiden. Die Mikrowellenstrahlung wird von gut leitfähigen Materialien absorbiert und nimmt mit zunehmendem Abstand zur Strahlungsquelle ab. Da der menschliche Körper bzw. das menschliche Gewebe zu hohen Anteilen aus Wasser besteht, sind die Mitarbeiter in unmittelbarer Nähe zur Schmelzanlage besonders gefährdet. Besonders gefährdet sind die Augen, die zu 98 % aus Wasser bestehen und Mikrowellenstrahlung absorbieren und unmittelbar in Wärme umsetzen. Zum Schutz aller Mitarbeiter wurden stationäre Lecktester bzw. Mikrowellensensoren an kritischen Anlagenpunkten für den Labmelterversuch eingebaut. Diese wurden vor Versuchsbeginn zur Kalibrierung und Eignungstest eingeschickt. Die Grenzwerte von 5 mW/cm^2 für eine Langzeitbelastung und 15 mW/cm^2 für eine maximale Belastung von 5 min/h müssen uneingeschränkt für jeden Betriebszustand eingehalten werden. Im Projekt gab es Messequipment, mit dem die Feuerfestmaterialien bis 800°C getestet werden konnten, das Verhalten der Materialien bei Temperaturen über 1.000°C war unbekannt. Deshalb wurde der kritischste Bereich - der Oberofen der Schmelzwanne - als Faradayscher Käfig eingehaust. Im Bereich unterhalb des Glasstandes kann mit einer deutlich reduzierten Leckstrahlung gerechnet werden, da die Glasschmelze selbst elektrisch leitfähig ist und die Mikrowellenstrahlung absorbiert. Zur weiteren Sicherheit wurden an mehreren Stellen Not-AUS-Schalter sowie vier Mikrowellendetektoren installiert, die die Mikrowellengeneratoren bei Überschreitung eines Grenzwertes von $0,1 \text{ mW/cm}^2$ abschalten. Zur persönlichen Schutzausrüstung der Mitarbeiter gehörte ein mobiler Mikrowellen-Lecktester zur engmaschigen Überprüfung und Dokumentation von Streustrahlung. Kritisch waren die Einbauten, wie z.B. Thermoelemente, Gemengeeinlagemaschine, Brenner. Diese Einbauteile mussten strahlungsdicht mit dem Käfig verbunden sein.

Der Feuerfest-Labmelter wurde mit einem 2,45 GHz Generator betrieben. Um die avisierten 250 - 280 kg Glas pro 24 h zu schmelzen, wurde eine Leistung von 12 kW benötigt. SCHOTT hat eine Mikrowellenanlage mit Magnetron mit 6 kW Leistung, eine weitere 6 kW-Anlage wurde für den Versuchszeitraum ausgeliehen. Jede Anlage hatte ein eigenes Hohlleiter-System. Das bedeutete, dass zwei Eingänge notwendig waren, um die beide Anlagen gleichzeitig im Feuerfest-Labmelter testen zu können. Es wurden für den Einbau verschiedene Hohlleitergeometrien mit unterschiedlichen Positionen und Neigungen simuliert, eine Variante ist in Abbildung 127 dargestellt.

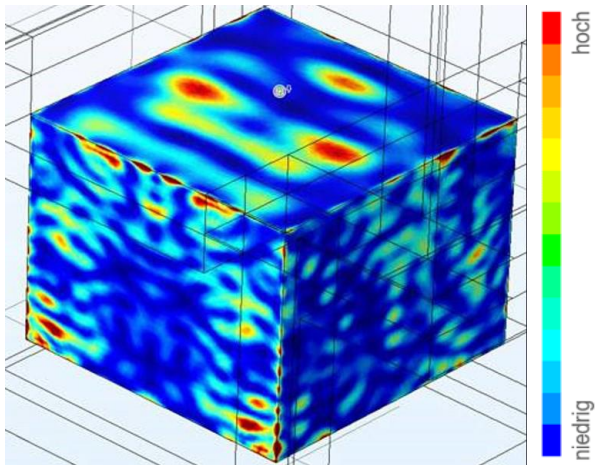


Abbildung 127:

Simulationsergebnis zur Einkopplung der Mikrowellenstrahlung beim Labmelter, mit dem ca. 96 % absorbierende Leistung im Glas erreicht wurde
 rot: hohe Leistung/Fläche
 blau: niedrige Leistung/Fläche
 (Quelle: SCHOTT)

Um ein gutes Einkoppelergebnis zu erhalten, wurde der Hohlleiter nah zur Glasoberfläche positioniert. Die große Herausforderung war, dass der Labmelter aus Versuchsgründen zusätzlich Brenner im Oberofen enthielt. Aus Konstruktionsgründen bzw. um keine Interaktion mit den Brenngasen zu bekommen, mussten die Hohlleitern seitlich positioniert werden. Zusätzlich muss der Hohlleiter gewinkelt sein, um die Mikrowellenstrahlung exakt auf den Einschmelzbereich ausrichten zu können. Die Herausforderung war, diese Teile in den heißen Oberofen bei über 1.500 °C zu bringen, weshalb diese Werkstücke nur aus Platin oder aus einem anderen Material mit eingebauter Kühlung hergestellt werden konnten. Aufgrund der Sonderformen wurden 3D-gedruckte Hohlleiter aus Aluminium mit Kühlung eingesetzt. Vor Versuchsbeginn wurden diese auf Eignung im Heißbereich getestet, siehe Abbildung 128.



Abbildung 128:

In heißem Ofen eingebauter 3D—gedruckter Hohlleiter zum Test der Kühlleistung
 (Quelle: SCHOTT)



Abbildung 129:

Labmelter von außen mit 2 Hohlleitern und Abschirmung im kalten Zustand (Versuch 2023)
 (Quelle: SCHOTT)

Im Juli 2023 konnte der erste Mikrowellenversuch in der Technikumsanlage gestartet werden. In Abbildung 129 ist der Aufbau der Mikrowellentechnologie dargestellt.

Vor Beginn der eigentlichen Versuche wurden arbeitssicherheitsrelevanten Überprüfungen vorgenommen. Die Schwerpunkte lagen dabei auf dem Bereich des Oberofens und der Einbauteile. Die verwendeten Feuerfestmaterialien im Oberofen inklusive der feuerfesten Isolation waren bei Ofentemperaturen $> 1.500\text{ }^{\circ}\text{C}$ transparent für die Mikrowellenstrahlung. Eine Abschirmung in diesem Bereich ist absolut notwendig, um außerhalb der Abschirmung im Arbeitsbereich der Mitarbeiter keine arbeitssicherheitsrelevante Strahlung zu gewährleisten. Sämtliche Einbauteile mussten sicher mit der Abschirmung verbunden werden, um Leckstrahlung über diese potenziellen Öffnungen zu vermeiden.

Für eine Bewertung der Glasqualität wurde eine Kamera am Bodenablauf installiert, mit der die Defektzahl ermittelt wurde. Für eine hohe Aussagekraft wurden die Versuchseinstellungen jeweils für drei Tage beibehalten, da sich erst nach dieser Zeit stabile Prozessverhältnisse eingestellt haben. Da es sich um eine relativ kleine Versuchswanne handelt, betrugen die Temperaturschwankungen $\pm 10\text{ K}$ in diesem Zustand. Der gekühlte Hohlleiter entzog der Wanne relativ viel Energie, weshalb die tatsächliche Oberofentemperatur im Einschmelzbereich ca. 30 K niedriger als das vom avisierten Referenzsetting lag. Im Läuterwannenbereich wurde die gewünschte Temperatur erreicht und konnte auch stabil gehalten werden. Bei einem Durchsatz von 200 g/min wurden im Referenzsetting ca. 150 Defekte/min registriert, was eine gute Ausgangsbasis für Änderungen in der Defektanzahl darstellt. Die Qualitätsänderungen in beide Richtungen waren somit gut bewertbar.

Die Mikrowellenversuche wurden mit zwei verschiedenen Mikrowellengeneratoren durchgeführt. Die Herausforderung war, dass die Versuche über mehrere Wochen 24/7 kontinuierlich liefen. Die zuvor ausgiebig getestete und vor Versuchsbeginn reparierte Mikrowellenanlage von SCHOTT lief zuverlässig, während die ausgeliehene Anlage mehrfach ausfiel und repariert werden musste, was die Versuchsdurchführung deutlich verzögerte. Zusätzlich schwankte die reflektierte Leistung sehr stark und es war nicht möglich, diese auf $< 8\%$ zu stabilisieren. Somit wurde die avisierte 6 kW Mikrowellen-Leistung nicht erreicht.

Das Falschfarbenbild (Abbildung 130) zeigt die Temperaturverteilung der Schmelzoberfläche unten dem Mikrowellenhohlleiter mit Gemengebereich und freier Schmelzoberfläche. Beim Mikrowellenversuch (Abbildung 130 rechts) ist die freie Schmelzbadoberfläche deutlich größer und der Gemengehaufen kleiner im Vergleich zur Referenz ohne Mikrowelleneinkopplung.

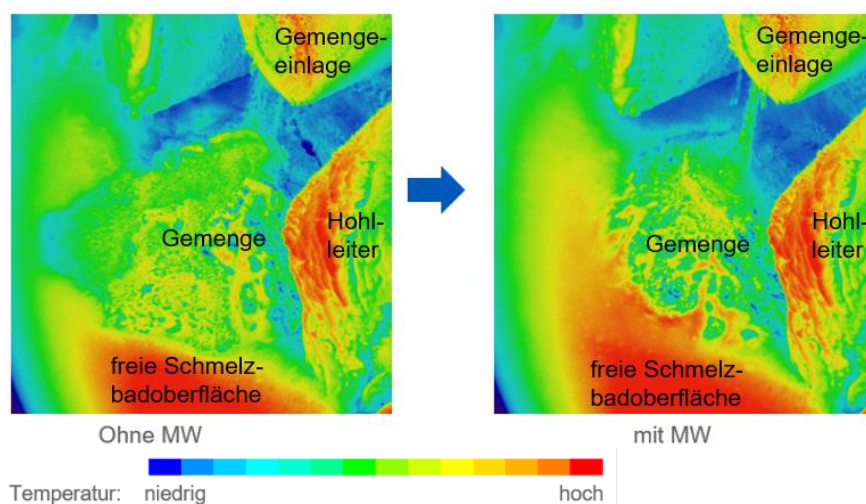


Abbildung 130:

Falschfarbenbild
im Einlegebereich mit Gemenge-
haufen und freier Schmelzbad-
oberfläche
(Quelle: SCHOTT)

Hotspots waren keine zu erkennen. Es wurde jedoch häufig die Bildung von Plasma beobachtet (siehe Abbildung 131). Das Plasma entstand kurzzeitig durch die Unebenheiten bei der Gemengeeinlage zwischen zwei eng benachbarten Gemengebergen. Durch die kontinuierliche Gemengeeinlage wurden die lokalen Gemengeberge gleich wieder zerstört bzw. der Abstand vergrößerte sich durch das Aufschmelzen.

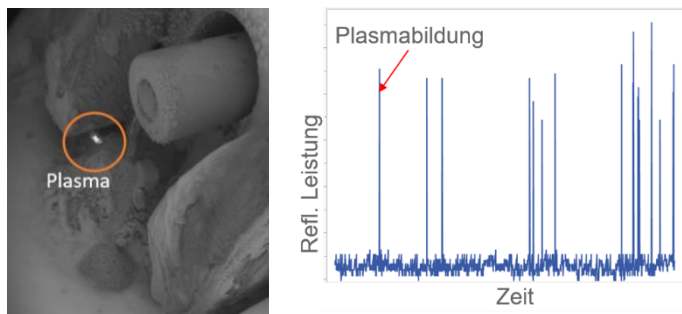


Abbildung 131:

Plasmabildung während der Mikrowellenversuche
(Quelle: SCHOTT)

Das Defektniveau lag bei dem Mikrowellenversuch mit konstanter EZH- und Brennerleistung bei 25 Defekten pro Minute, was einer Verbesserung gegenüber dem Referenzsetting darstellt. Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass mit der MW-Technologie im Einschmelzbereich neben einer Reduzierung der Oberofenbeheizung auch Prozessveränderungen herbeigeführt werden können. Im idealen Fall führen diese veränderten Prozesse zu einer verbesserten Einschmelzqualität mit dem Potenzial, entweder die Glasqualität bei konstanter Einschmelzleistung zu verbessern oder auch höhere Einschmelzleistungen bei unveränderten Qualitätsergebnissen zu erreichen.

Bei einer weiteren Versuchsreihe mit einem anderen Glas konnte kein signifikanter Unterschied zwischen dem Referenzsetting und dem Mikrowellenversuch festgestellt werden, hier lag das Defektniveau bei beiden Varianten bei durchschnittlich 50 Defekten/min. Um die Oberofen- und Glastemperatur konstant zu halten, wurde beim Einsatz der Mikrowelle die Brennerleistung um 0,5 m³/h reduziert. Diese Ersparnis entsprechen 5 kW Brennerleistung, was 1:1 mit der eingebrachten Mikrowellenleistung übereinstimmt. Durch den Einsatz von Grünstrom konnten so 5 kW Brennerleistung an Erdgas eingespart und die CO₂-Emission reduziert werden.

Das gekühlte Hohlleitersystem trug auch zu den gemessenen Energieverlusten bei. Mit dem Anschalten der Mikrowelle erhöhte sich die Temperatur des Hohlleiters um 15 K. Des Weiteren wurden Tag-Nacht-Schwankungen detektiert. Das bedeutet, dass schon geringe Änderungen in der Anlagenumgebung das Mikrowellensystem beeinflussen und auch die hohen Außentemperaturen neben der Schmelzwanne eine Herausforderung für das Hohlleitersystem sind. Die Versuchsergebnisse zeigen gleichzeitig ein großes Potenzial für den Einsatz der Mikrowellenbeheizung – einerseits zur direkten Emissionsreduzierung durch den Ersatz von fossilen Brennstoffen durch Grünstrom, andererseits aber auch zur Verbesserung des Einschmelzprozesses und damit indirekt einer weiteren Option zur Emissionsreduzierung durch gesteigerte Effizienz. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde ein anderes Konzept inklusive optimierter Mikrowellen-Antennen erarbeitet und 2024 ein weiterer Labmelter mit Mikrowellenbeheizung aufgebaut, der ausschließlich für den Einsatz der Mikrowelle optimiert, konstruiert und gebaut wurde.

6.3.3 Mikrowellenversuche am Labmelter im Technikum im Jahr 2025

Die Versuche wurden in dem neuen Labmelter von Mitte März bis Mitte Juni 2025 in vollkontinuierlicher Fahrweise durchgeführt. Auch diese Versuche wurden engmaschig mit Messungen zur Mikrowellenleckstrahlung begleitet und die Leckstrahlung lag weit unter den zulässigen Grenzwerten. Der Labmelter hatte ein Volumen von ca. 90 Litern und bestand wieder aus Feuerfestmaterial mit einem Einschmelz- und Läuterbereich, die zusätzlich mit Elektroden beheizt wurden. Das Referenzsetting wurde mit Brenner- und Elektrodenbeheizung

gefahren. Für die Mikrowellenversuche wurde der Brenner gezogen und der MW-Hohlleiter eingebaut, d.h. mit dem Einsatz der Mikrowelle wurde der Einschmelzbereich ausschließlich vollelektrisch betrieben. Aus Sicherheitsgründen bestand der Teil des Hohlleiters, der direkt im Heißbereich war, aus Platin. Dies sollte möglichen Schäden der Versuchsanlage bei Ausfall der Hohlleiterkühlung oder der Gemengeeinlage vermeiden, da die Temperatur im Oberofen ohne die isolierende Wirkung des Gemengeteppichs stark ansteigt. Der Oberofen hatte wieder eine MW-Abschirmung. Die Versuchsanlage wurde so konzipiert, dass eine Mikrowellenanlage für die Versuche ausreichte. Um das Skalierungspotenzial ermitteln zu können, wurde für die Versuche ein Mikrowellengenerator mit einer Leistung von bis zu 10 kW Leistung ausgeliehen. Die einzelnen Versuchseinstellungen wurden auch diesmal 3-5 Tage beibehalten, um ein möglichst stabiles Versuchsergebnis zu erhalten.

Zu Beginn der Versuchsreihe traten mit einem Borosilikatglas einige Schwierigkeiten auf. So kam es häufiger zu einer Überhitzung der Hohlleiterelemente, weshalb die Mikrowellenleistung reduziert werden musste. Die ersten Versuche konnten nur mit einer Leistung von 2,5 – 4 kW durchgeführt werden. Zusätzlich war diese Mikrowellenanlage vom ersten Lieferanten mehrfach kurzzeitig ausgefallen, bevor sie nach 48 Betriebsstunden zur Reparatur geschickt werden musste. Um durch den Ausfall des Mikrowellensystems keine Temperaturschäden an der Versuchswanne zu verursachen, wurde diese mit dem Brenner auf Temperatur gehalten und damit ein weiteres Referenzsetting für fünf Tage eingestellt. Da die Bewertung zur Stabilität der Mikrowellenanlage vom ersten Lieferanten kritisch ausfiel, wurde kurzfristig ein Mikrowellengenerator mit vergleichbarer Leistung von einem anderen Hersteller ausgeliehen und durch gute Zusammenarbeit ein kontinuierlicher Versuchsbetrieb erreicht werden. Es wurden Versuche bis 6 kW Leistung und einem Durchsatz von ca. 100g/min gefahren. Eine Herausforderung war die Bildung von Lichtbögen (arcs) in Verbindung mit dem Design des im Oberofen befindlichen Hohlleitersystems, die erst nach mehreren Stunden bis Tagen auftraten. Der Arc-Sensor erkannte die Lichtbögen nicht zuverlässig, weshalb nur das Quarzglas-Schutzfenster im Hohlleiter die Mikrowellenanlage in den ersten Minuten der Arc-Bildung vor Beschädigungen bewahrte. Während eines Betriebszustandes trat der Lichtbogen vorerst unbemerkt etwa 13 Minuten lang auf, was trotz Schutzfenster zu einer massiven Schädigung des Mikrowellengenerators führte. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass die Rücklaufzeit der Wasserkühlung zeitlich verzögert die Arcs detektiert, (s. Abbildung 132). Damit wurde ein zusätzlicher Sicherheitsmechanismus geschaffen, um die Anlage vor Schädigungen zu schützen und ggf. frühzeitig die Anlage vor einer Generatorschädigung abschalten zu können.

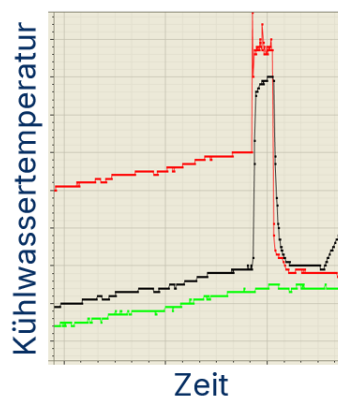


Abbildung 132:

Anstieg der Kühlwassertemperatur im Rücklauf durch Arc-Bildung

(Quelle: SCHOTT)

Nach dem Borosilikatglas wurde ein Alumosilikatglas getestet. Hier wurde sukzessive der Durchsatz von 70 auf 110 g/min gesteigert und die Leistung von 6,5 kW auf 9 kW erhöht. Dieses Glas erforderte höhere Schmelztemperaturen. Die Bildung der Arcs war von den Versuchseinstellungen abhängig. Bei einigen Einstellungen wurden keine Arc-Bildungen beobachtet, bei anderen kam es nach 36 h zu deren Bildung. Bei diesem Glas

bildete sich im Einschmelzbereich eine Kruste. Das Abbrechen dieser Kruste führte immer wieder zu Fehlerschüben bei der automatischen Fehlerdetektion am Bodenablauf der Läuterwanne. Es konnte gezeigt werden, dass bei gleichem Durchsatz das Defektniveau mit Mikrowellenbeheizung um 30-50 % niedriger lag als bei der Referenzeinstellung mit Brennerbeheizung.

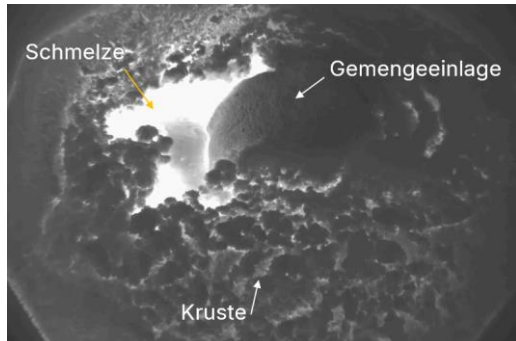


Abbildung 133:

*Krustenbildung beim Einschmelzen eines Alumosilikatglasgemenges mit Mikrowellenstrahlung
(Quelle: SCHOTT)*

Anschließend wurden Versuche mit zwei verschiedenen Borosilikatgläsern durchgeführt, wovon das eine Glas ein Wiederholungsversuch vom Versuchsstart war, um die gewonnenen Erkenntnisse zu reproduzieren. Es zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden Borosilikatgläsern. Das Gemenge des einen Glases schmolz durch die Mikrowellenbeheizung besser ein und hatte ein sechsmal niedrigeres Defektniveau als die Referenzeinstellung mit Brenner. Beim anderen Borosilikatglas schwankte das Fehlerniveau sehr stark. Es gab kurze Versuchsphasen mit einem sehr niedrigen Defektniveau, aber das durchschnittliche Niveau bei unveränderter Versuchseinstellung lag nur geringfügig unter der Referenzeinstellung. Auch bei diesen Gläsern kam es nach längeren Versuchszeiten zu Arc-Bildungen. Die Anzahl der Arcs war deutlich geringer als zu Versuchsbeginn. Bis Projektende am 30.06.2025 konnten die Ursachen für die Arc-Bildung nicht eindeutig geklärt werden, hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf. Weiterhin muss das Anlagenkonzept für Mikrowellengeneratoren mit höherer Leistung sowie optimierter Energieeinbringung und Stabilisierung des Betriebs für größere Feuerfestanlagen inklusive Sicherheitskonzept entwickelt werden.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Mikrowellenstrahlung gut zwischen Glasschmelze und Gemenge ein-koppelt und dadurch zu einer deutlich verbesserten Abschmelzleistung führt. Die Kombination von Mikrowellen- mit Elektrodenbeheizung ermöglicht eine vollelektrische Einschmelzwanne, was zu einer beträchtlichen Einsparung an fossilen Energieträgern führen kann. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass ein kontinuierlicher Dauerbetrieb möglich ist und auch das Arbeitssicherheitskonzept funktionierte. Generell wurde beim Mikrowellenbetrieb ein abnehmendes Defektniveau gegenüber der Brennerbeheizung ermittelt, dessen Höhe von der Glaszusammensetzung abhing.

7 Bilanzierung / Auswirkung auf CO₂-Footprint

Seit dem Jahr 2020 setzt die SCHOTT AG in Deutschland ausschließlich elektrischen Strom aus erneuerbaren Quellen (Grünstrom) mit einem CO₂-Emissionsfaktor von 0 t_{CO2}/MWh [29] ein. Deshalb wird für diese Potenzialanalyse ausschließlich Scope 1 betrachtet.

Wasserstoff:

Beim Forschungs- und Entwicklungsprojekt MiGWa wurden Zusammenhänge und Auswirkungen bei teilweisem und vollständigem Ersatz des fossilen Brennstoffs Erdgas durch Wasserstoff auf den Glasschmelzprozess und den Heißformgebungsprozess untersucht. Bei der Verbrennung von Erdgas wird das Treibhausgas CO₂

freigesetzt und die Umstellung auf grünen Wasserstoff stellt eine Möglichkeit zur Emissionsminderung dar. Da bei der Erdgas-Sauerstoff- bzw. H_2 -Sauerstoff-Beheizung das nur das Brenngas substituiert wird und alle anderen Prozessgase wie Sauerstoff unverändert beibehalten werden, wird für diese Potenzialanalyse der vollständige Ersatz von Erdgas durch grünen H_2 im Scope 1 betrachtet. Scope 1 umfasst im Wesentlichen alle direkten Treibhausgasemissionen, die durch die Verbrennung fossiler Energieträger in unternehmenseigenen Anlagen entstehen. Wenn ein jährlicher Energiebedarf von 200.000 MWh für die fossile Beheizung der Schmelzwannen am Standort Mainz der SCHOTT AG als Kalkulationsbasis betrachtet wird, entspricht das bei Verwendung von Erdgas zur Beheizung der Glasschmelzwannen einer CO_2 -Emission 36.580 t CO_{2e} (Berechnungsgrundlage: CO_2 -Emissionsfaktor 0,183 t CO_2 /MWh (Erdgas-Brennwert)). Würde dieser Energiebedarf durch grünen Wasserstoff gedeckt werden können, würde dies eine Emissionsreduzierung von 36.580 t CO_{2e} pro Jahr bedeuten. Dafür würden ca. 66,7 Mio. Normkubikmeter Wasserstoff pro Jahr benötigt. Eine Realisierung würde voraussetzen, dass grüner Wasserstoff dauerhaft und zu marktfähigen Konditionen verfügbar wäre, um weiterhin international wettbewerbsfähig zu sein. Dies kann aus heutiger Sicht nur mit einer Pipeline-Versorgung erreicht werden.

Die nationale Wasserstoffstrategie sieht den Aufbau einer leistungsfähigen Wasserstoffinfrastruktur vor. Mit der Genehmigung der Bundesnetzagentur vom 22. Oktober 2024 soll ein Wasserstoffkernnetz errichtet werden, dessen erste Ausbaustufe bis Ende des Jahres 2032 erfolgen soll [30]. Vom Kernnetz werden regionale Verteilnetze benötigt. Im Gebiet Rhein-Main gibt es zwei Initiativen. Das Energieversorgerbündnis Rh2ein-Main-Connect veröffentlichte am 20.03.2024 [31]: „Die ersten Teilabschnitte des Wasserstoff-Regionalnetzes „Rh2ein-Main Connect“ sollen bis 2028 errichtet werden und ab Inbetriebnahme die Versorgung von frühen Ankerkunden der Region mit Wasserstoff gewährleisten. Die neuen Leitungen sollen dabei möglichst in den Schutzstreifen des bestehenden Erdgasnetzes integriert werden. Ab 2032 soll dann die lokale Weiterverteilung des Wasserstoffs beginnen. Ab hier soll weniger der Neubau im Vordergrund stehen, sondern eher eine Umwidmung der bestehenden Infrastruktur vom Erdgas- auf den vollständigen Wasserstoffeinsatz, um eine stufenweise Umstellung in der Fläche zu erreichen.“ Die Landesenergieagentur Hessen hat im Jahr 2023 eine „Technische Machbarkeitsstudie zum Aufbau eines regionalen Wasserstoff-Backbones im Rhein-Main-Gebiet“ erstellt. In der Veröffentlichung „Wasserstoffstartnetz Wiesbaden/Mainz“ steht geschrieben [32]: „... soll durch die Anknüpfung an das Wasserstoffkernnetz den ansässigen Verbrauchern den Zugang zum (inter)nationalen Wasserstoffpipelinenetzwerk ermöglichen und bis zum Anschluss an das Kernnetz lokale Erzeuger und Verbraucher miteinander vernetzen.“ Aktuell liegen keine konkreten Umsetzungspläne für die regionalen Wasserstoffnetze vor. Daher kann ein möglicher Anschluss des Standorts Mainz an das nationale Wasserstoffinfrastrukturnetz zum jetzigen Zeitpunkt zeitlich nicht spezifiziert werden.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind keine verbindlichen Konzepte oder Zeitpläne hinsichtlich einer potenziellen Wasserstoffbeimischung in bestehende Erdgasnetze für den Standort Mainz bekannt.

Für die anderen Standorte der SCHOTT AG in Deutschland ist derzeit ebenfalls noch offen, ob überhaupt bzw. wann ein Anschluss an das nationale Wasserstoffnetz erfolgen könnte.

Im Bereich der Heißformgebung von Glasrohren werden derzeit Erdgas-Sauerstoff-Brenner zur Erzeugung der erforderlichen Prozesstemperaturen eingesetzt. Eine vollständige Substitution von Erdgas zu grünem Wasserstoff an einem Produktionsstandort würde – basierend auf einem kalkulierten jährlichen Energiebedarf von 10,5 Mio. kWh – eine Reduktion der CO_2 -Emissionen um etwa 2.000 Tonnen pro Jahr ermöglichen.

Mikrowelle:

Die energetische Bilanzierung der Mikrowellenversuche wurde für ein Alumosilikatglas und ein Borosilikatglas aus den Versuchen im Jahr 2025 berechnet. In der Tabelle 17 ist die Energieersparnis durch die Beheizung mit der Mikrowelle gegenüber der Beheizung mit Erdgas bei gleichem Durchsatz und gleichen Glastemperaturen, gemessen an einem Leitthermoelement, dargestellt. Die Versuche mit Mikrowellenbeheizung wiesen signifikant weniger Blasen im Glas auf, d.h. die Schmelzqualität war besser. Dies wurde bei gleichzeitig reduziertem Energiebedarf erzielt. Der deutlich geringere Energiebedarf bei dem Borosilikatglas lässt sich auf eine geringere Oberofentemperatur zurückführen, hier wurde eine Art „Cold-top“-Beheizung erreicht.

Der Anteil an fossiler Beheizung konnte für den gesamten Glasschmelzprozess (Einschmelz- und Läuterprozess) um 33 - 42 % verringert werden, was einer Reduzierung der CO₂-Emission um 33 - 42 % entspricht. Durch den Einsatz der Mikrowellenbeheizung konnte der Gesamtenergiebedarf um 8 -12 % reduziert werden.

Tabelle 17: Änderung der Energieverbräuche durch Mikrowellenbeheizung (Quelle: SCHOTT)

	Alumosilikatglas Veränderung der MW ggü. Referenz (Erdgas)	Borosilikatglas Veränderung der MW ggü. Referenz (Erdgas)
Verbrauch Erdgas	-15 kW	-12 kW
Mikrowellenleistung	+ 9 kW	+9 kW
Elektrische Energie	± 0 kW	-5 kW
Gesamtenergieverbrauch	-6 kW	-8 kW

Wird ein jährlicher Energiebedarf von 200.000 MWh für die fossile Beheizung der Schmelzwannen am Standort Mainz der SCHOTT AG als Kalkulationsbasis zu Grunde gelegt, so ergäbe sich durch Einsatz der Mikrowellentechnologie zur Beheizung der Glasschmelzwannen auf Basis der Versuchsergebnisse eine Emissionsreduzierung von 12.000 – 15.000 t CO_{2e} pro Jahr, vorausgesetzt die Technologie wird bis TRL 9 weiterentwickelt. Dazu wird weiterhin ein intensiver Forschungs- und Entwicklungsbedarf zum Wannenaufbaus im Einschmelzbereich notwendig. Für einen wirtschaftlichen Erfolg sind auch die Kosten für die elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen (Grünstrom) relevant.

Die Kombination von Mikrowellenbeheizung mit einer H₂-Oxy-Flammenbeheizung bietet das Potenzial, fossile Brennstoffe vollständig zu substituieren und damit CO₂-Emissionen maximal zu reduzieren bei gleichzeitiger Erhöhung der Energieeffizienz.

8 Handlungsempfehlung und Übertragung auf Produktionsanlagen (SCHOTT)

Die Versuche mit der H₂-Oxy-Beheizung einer Schmelzwanne im Technikumsmaßstab konnten erfolgreich durchgeführt werden und zeigten mit Ausnahme der Änderungen im H₂O-Gehalt keine Auswirkungen auf den Schmelzprozess oder die untersuchten Glaseigenschaften - weder positiv noch negativ. Die Abgasemissionen bei der H₂-Verbrennung, insbesondere NO_x-Emissionen, sind für die bestehende Messtechnik und die aktuellen behördlichen Grenzwertvorgaben durch den Bezug der NO_x-Konzentration auf den trockenen Abgasvolumenstrom eine Herausforderung. Der Abgasvolumenstrom besteht aus nahezu 100 Vol.-% Wasserdampf und durch die Trocknung werden die übrigen Komponenten im Abgas stark aufkonzentriert. Hier besteht Handlungsbedarf bei der Regulierung für die H₂-Verbrennungstechnologie.

Es wurden dieselben Schmelz- und Oberofentemperaturen mit derselben Brennerleistung erreicht, was eine exakte Berechnung der notwendigen Wasserstoffmengen für die Substitution des Erdgases erlaubt. Im Technikumsmaßstab wurde H₂-taugliche Anlagentechnik verbaut bzw. bestehende Anlagentechnik auf H₂-Tauglich-

keit überprüft (Verrohrungen, Druckwächter, Rückschlagsicherungen, Gasdurchflussmesser/-regler etc.) sowie die erforderliche Sicherheitstechnik für einen H₂-Betrieb umgesetzt. Dies ist auf Produktionsanlagen übertragbar und wurde auch schon erfolgreich in einer optischen Wanne umgesetzt (siehe Kapitel 10).

Der nächste Entwicklungsschritt für eine H₂-Oxy-beheizte Schmelzwanne ist ein mehrmonatiger Langzeitversuch (ca. 1 Jahr) an einer größeren Produktionswanne mit ca. 5 MWh Brennerleistung, um die noch offenen Fragen wie z.B. Langzeitstabilität der Feuerfestmaterialien gegenüber der geänderten Atmosphäre und Produkteigenschaften zu bewerten. Die notwendigen H₂-Mengen für diesen Versuch sind aber nur leitungsgebunden (H₂-Pipline) zu realisieren, die gegenwärtig nicht zur Verfügung stehen. Für einen wirtschaftlichen Erfolg muss darüber hinaus grüner Wasserstoff zu wettbewerbsfähigen Preisen verfügbar sein.

Für die Heißformgebung wurden die grundlegende Randbedingungen für den potenziellen Wasserstoffbetrieb an einem SCHOTT-Pharma-Standort in Deutschland zusammengetragen. Die Erkenntnisse aus der ersten Phase dieses Projekts, in der die Umbauplanung, Montage, Inbetriebnahme und Sicherheitstechnik des HFG-Technikums/-Teststands für den Wasserstoffbetrieb im Mittelpunkt stand, sind prinzipiell auf ein Produktionsumfeld übertragbar. Bereits im Versuchsumfeld dieses Projektes wurde auf die Produktionstauglichkeit der Anlagentechnik geachtet, um die Voraussetzungen für eine Übertragbarkeit in die Produktion schaffen zu können. Neben H₂-geeigneten Anlagenkomponenten (Verrohrungen, Druckwächter, Rückschlagsicherungen, Gasdurchflussmesser/-regler etc.) ist hier insbesondere die Sicherheitstechnik zu nennen, die die erhöhten Anforderungen an Wasserstoffbetrieb erfüllt, inkl. der behördlichen Abnahme. Aus technischer Sicht wäre somit das „Hochskalieren“ des Wasserstoffbetriebs für einen SCHOTT-Pharma-Standort möglich.

Unter Berücksichtigung der Energiebedarfe für die Heißformgebungslinien des deutschen SCHOTT-Pharma-Standorts ergibt die Abschätzung der pro Woche erforderlichen Wasserstoff-Brenngasmenge einen Wert von ca. 45.000 Normkubikmeter. Dies entspricht in etwa der Kapazität eines Flüssigwasserstoff-Trailers.

Zur genaueren Evaluierung des Einflusses des Wasserstoffprozesses auf Produkteigenschaften wäre als nächster Umsetzungsschritt die Umstellung einer Heißformgebung-Pilotlinie auf Wasserstoffbetrieb im SCHOTT-Pharmabereich erforderlich. Vor dem Hintergrund des absehbar längeren Zeitraums bis zur Verfügbarkeit von grünem Wasserstoff gibt es für diesen Schritt noch keinen Zeitplan. Zur vollständigen Umstellung auf H₂-Betrieb muss in ausreichender Menge grüner Wasserstoff zu wirtschaftlichen Preisen permanent (24/7) zur Verfügung stehen.

Die Versuche mit der Mikrowellenbeheizung zum Einschmelzen von Glasrohstoffen im kontinuierlichen Dauerbetrieb an der Technikumsanlage zeigten, dass eine prinzipielle Eignung dieser Technologie gegeben ist und Potenziale für Emissionsminderungen, Steigerungen der Energieeffizienz und Verbesserungen der Glasqualität bestehen. Bevor diese Technologie an Produktionsanlagen übertragen werden kann, ist noch erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf notwendig.

9 Zusammenfassung

Ziel des Verbundprojekts MiGWa war, neuartige und innovative Technologien zur direkten Vermeidung des Hauptanteils der CO₂-Emissionen bei der Glasherstellung durch eine klimaschonende Beheizungsverfahren mittels Mikrowelle zu erforschen und grundlegende Prozesse zur Beheizung mit Wasserstoff in der Schmelze sowie bei der Heißnachverarbeitung zu entwickeln. Langfristiges Ziel ist eine weitgehende Reduktion von fossilen Brenngasen im Glasherstellprozess unter Einhaltung der geforderten Glasqualität. Dafür wurden drei Schwerpunkte bearbeitet und deren Auswirkung auf den Glasschmelzprozess und die Effektivität in Technikumsversuchen untersucht:

- Reduzierung CO₂-Emissionen im Schmelzprozess der Glasherstellung durch (Teil)-Substitution von Erdgas durch den klimaneutralen Brennstoff Wasserstoff
- Reduzierung CO₂-Emissionen bei der Heißnachbearbeitung von Glasrohren durch (Teil)-Substitution von Erdgas durch den klimaneutralen Brennstoff Wasserstoff.
- Reduzierung CO₂-Emissionen beim Einschmelzprozess der Glasrohstoffe durch Mikrowellenstrahlung mit grundlegenden FuE-Arbeiten zum Einkopplungsverhalten von Mikrowellenstrahlung in das Rohstoffgemenge und in die Glasschmelze

Durch Technikumsversuche konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Technologien prinzipiell geeignet sind, um den fossilen Brennstoff Erdgas teilweise oder sogar vollständig durch klimaneutrale Beheizungsarten zu ersetzen. Es wurden Brenner aus unterschiedlichen Leistungsklassen auf Eignung für H₂-Oxy-Verbrennung mit Erdgas-H₂-Mischungen und H₂ untersucht. Die für die Technikumsversuche eingesetzten Brenner zum Schmelzen von Glas konnten sowohl mit Erdgas als auch Mischgas und H₂ betrieben werden, d.h. Einsparungen von 2,1 kg CO₂ pro m³ bei Ersatz von Erdgas durch grünen H₂ sind möglich. Die Versuchsergebnisse der H₂-Oxy-Befeuerung weisen auf keine NO_x-Erhöhung gegenüber der Erdgasbefeuerung hin. Das entstandene NO_x kommt vorrangig von der Falschluf und Rest-N₂ aus der Sauerstoffherstellung und ggf. durch Rohstoffe (Nitrate). Bei allen untersuchten Gläsern wurde eine Erhöhung des Wassergehalts im Glas durch die H₂-Oxy-Beheizung nachgewiesen. Die Erhöhung lag in Abhängigkeit vom getesteten Glastyp zwischen 3 % und 20 %.

Für die Heißformgebung wird für einen Betrieb mit 100 Vol.-% H₂ nach den derzeitigen Versuchsergebnissen erwartet, dass bisher eingesetzte Brenner verwendet werden können, wobei die einzelnen Fertigungsschritte dafür optimiert werden müssen. Im Gegensatz zum Erdgasbetrieb sind allerdings Messmittel (Durchflussmesser oder Durchflussregler) zur Einstellung zwingend notwendig. Das bedeutet sowohl für den Glasschmelzprozess als auch für die Heißformgebung, dass die fossilen Brennstoffe vollständig durch grünen H₂ ersetzbar wären. Bevor die H₂-Oxy-Beheizung in der industriellen Produktion ausgerollt werden kann, sind weitere Untersuchungen wie zu Langzeitstabilität von Anlagen und Einfluss auf die Glasprodukteigenschaften notwendig. Dafür werden mehrmonatige Versuche an Pilotlinien benötigt, für die gegenwärtig die benötigte Infrastruktur in Form eines Wasserstoffnetzes nicht zur Verfügung steht. Für einen wirtschaftlichen Erfolg muss grüner Wasserstoff zu wettbewerbsfähigen Preisen verfügbar sein.

Die Versuche zur Mikrowellenbeheizung zeigten, dass mit dieser Technologie die Mikrowellenstrahlung gut zwischen Glasschmelze und Rohstoffgemenge einkoppelt und dadurch zu einem verbesserten Einschmelzergebnis führt. Zusätzlich konnte der Energiebedarf um ca. 8 - 12 % gegenüber der Referenzeinstellung mit Erdgasbeheizung verringert werden (Steigerung der Energieeffizienz). Der Anteil an fossiler Beheizung konnte um 33 - 42 % verringert werden, was einer direkt proportionalen Reduzierung der CO₂-Emission um 33 - 42 % entspricht.

Die Kombination von Mikrowellen- mit Elektrodenbeheizung ermöglicht eine vollelektrische Einschmelzwanne auch bei technischen Gläsern, die ohne Mikrowellenbeheizung nicht vollelektrisch eingeschmolzen werden können, was zu einer beträchtlichen Einsparung an fossilen Energieträgern führen kann. Dazu wäre jedoch eine deutliche Anpassung des Wannendesigns im Einschmelzbereich notwendig, was Gegenstand einer weiteren intensiven Forschung darstellt. In Kombination mit grünem H₂ z.B. für den Läuterbereich wäre ein vollständiger Ersatz der fossilen Brennstoffe möglich.

10 Verwertungen und Veröffentlichungen

Erfahrungsgemäß stoßen neue Technologien oftmals auf Zurückhaltung seitens Anlagenbetreibern. Die Entwicklung neuer Technologien sowie die Hürde der Erstinstallation und Etablierung in bestehende Prozesse stellen daher eine große wirtschaftliche und technische Herausforderung dar. Das Projekt MiGWa hat Pilotcharakter. Die produktionsnahen Prozessentwicklungen konnten trotz der frühen Entwicklungsphase sowohl die technischen Herausforderungen als auch die Möglichkeiten einer späteren industriellen Umsetzung aufzeigen. Neue Konzepte müssen nach der Entwicklungsphase durch zeit- und kostenaufwändige Pilotphasen hindurchgehen, bevor sie in die Produktion überführt werden können, da ein einfaches Up-Scaling vom Technikum zum Produktionsmaßstab im Normalfall nicht möglich ist.

Die Versuche mit den Wasserstoff-Oxy-Beheizung im Technikum zeigten, dass diese Beheizungsart prinzipiell eingesetzt werden könnte. Bei den Schmelzprozessversuchen wurden je nach Glasart unterschiedlich hohe Einträge von Wasser in das Glas festgestellt. Inwieweit dies kritisch ist, kann erst an den finalen Produkten bestimmt werden, die jedoch nicht mit den Technikumsanlagen herstellbar sind. Bei den Versuchen zur Heißformgebung konnten ebenfalls ausgewählte Prozessschritte erfolgreich getestet werden. Für eine finale Aussage müssen auch hier Versuche in Produktionsumgebung mit allen Prozessschritten durchgeführt und analysiert werden.

Aufgrund der im Projekt MiGWa erzielten positiven Ergebnisse wurde außerhalb des Projektes im Jahr 2024 ein Schmelzversuch bei der SCHOTT AG am Standort Mainz an einer Produktionswanne der Business Unit Advanced Optics mit 100 Vol.-% Wasserstoff-Oxy-Befeuern auf eigene Kosten durchgeführt [33,34]. Um den Versuch bezüglich der Glasqualität und deren Eigenschaften gut bewerten zu können, wurde zunächst das ausgewählte Glas mit einer konventionellen Beheizung mit Erdgas gefertigt und somit das Referenzglas erstellt. Danach folgte der Brenngaswechsel, innerhalb von wenigen Minuten wurde ein sicherer Wechsel von Erdgas auf Wasserstoff realisiert. Der Versuch wurde planmäßig nach drei Tagen beendet, nachdem sichergestellt wurde, dass das produzierte Glas „nur die Wasserstoffflamme“ gesehen hat und der Inhalt des Schmelzaggregats mehrfach ausgetauscht wurde. Die ersten Analysen des Glases zeigten keine negativen Ergebnisse bezüglich der untersuchten physikalisch-chemischen Eigenschaften und auch die innere Qualität wurde nicht beeinflusst. Die Versuchsdauer und die Produktionswannengröße waren aufgrund der unzureichenden dauerhaften Wasserstoffverfügbarkeit beschränkt. Um die Auswirkungen der Wasserstoff-Oxy-Befeuern auf die Schmelz- und Nachbearbeitungsprozesse, Anlagenbauteile sowie die finalen Glasprodukteigenschaften bestimmen zu können, werden Versuche über längere Zeiträume (mehrere Monate) benötigt. Die dafür benötigten Wasserstoffmengen stehen derzeit nicht zur Verfügung. Es fehlt die Infrastruktur einer Wasserstoffpipeline, deren Fertigstellung des Kernnetzes für das Jahr 2032 geplant ist. Für den wirtschaftlichen Erfolg sind ebenfalls die Kosten für den grünen Wasserstoff relevant.

Die Versuche mit der Mikrowellenbeheizung zum Einschmelzen von Glasrohstoffen im kontinuierlichen Dauerbetrieb an der Technikumsanlage zeigten, dass eine prinzipielle Eignung dieser Technologie gegeben ist. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass durch den verringerten Einsatz von fossilen Energieträgern die CO₂-Emission reduziert werden kann. In dieser frühen Entwicklungsphase zeigten sich einige Herausforderungen durch diese vollkontinuierliche Fahrweise, die weitere Entwicklungen erfordern. Der nächste notwendige Schritt ist eine Skalierung auf größere Schmelzanlagen aus Feuerfestmaterial. Dafür werden Mikrowellengeneratoren mit höheren Leistungsklassen benötigt.

Die wissenschaftlichen Ergebnisse des Projekts fließen in die studentische Ausbildung bei Lehrveranstaltungen der TUBAF ein. Das sind vorrangig die Veranstaltungen zu Nutzung von Wasserstoff in der Gasversorgung (Module „Einführung in die Gastechik“ und „Gasgerätetechnik“) sowie die Veranstaltungen zur Thermoprozesstechnik (Module „Wärmetechnische Berechnungen“ und „Konstruktion Wärmetechnischer Anlagen“).

Um das Projekt und die Projektergebnisse sowohl dem Fachpublikum unterschiedlicher Branchen als auch der interessierten Öffentlichkeit vorzustellen, erfolgten bisher mehr als 34 Veröffentlichungen, darunter 12 Posterbeiträge und 14 Vorträge auf renommierten nationalen und internationalen Tagungen, wie z.B. AMPERE, INFUB, ICG, Glass technology Conference, deutscher Flammentag, Aachener Ofenbau und Thermoprozess-Kolloquium, Congress on Microwave Energy Application sowie bei den KlimPro-Statuskonferenzen. Weitere Veröffentlichungen sind auf der FONA-Webseite sowie unter doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134397, DOI 10.5281/zenodo.10125116, doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128964 einsehbar.

Wir bedanken uns bei dem Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt und bei der EU Next Generation für die finanzielle Unterstützung, die die Durchführung des Projekts ermöglichte.

11 Literaturverzeichnis

- [1] 10th ESG conference; Glass Trend Seminar "Glass Furnaces and Refractory Materials"; Magdeburg, Germany, May 30th-June 2nd 2010
- [2] Giese, A., Nowakowski, T., Leicher, J.: Auswirkung einer Wasserstoffzumischung in Erdgas auf den industriellen Verbrennungsprozess, *Prozesswärme* 3/2000, S. 30 – 38
- [3] Nowakowski, T., Leicher, J., Giese, A., "Untersuchung der Auswirkung von Wasserstoff-Zumischung ins Erdgasnetz auf industrielle Feuerungsprozesse in thermoprozesstechnischen Anlagen (H₂-Substitution)", Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., Essen, Abschlussbericht zum AiF-Forschungsprojekt Nr. 18518 N, 2017.
- [4] Giese, A., "Gasbeschaffenheitsschwankungen - Mögliche Auswirkungen auf industrielle Anwendungen", *Gaswärme International*, Ausgabe 2, S. 70 - 75, 2013.
- [5] Villani, A., Derudi, M., Rota, R., "Mild Combustion of Pure Hydrogen and Hydrogen-Based Fuels", 29th Meeting on Combustion, Pisa, Italien, 2006.
- [6] Slim, B.K., Darneveil, H., van Dijk, G.H.J., Last, D., Pieters, G.T., Rotink, M.H., Overdiep, J.J., Levinsky, H.B., "Should we add hydrogen to the natural gas grid to reduce CO₂ emissions (Consequences for gas utilization equipment)", 23rd World Gas Conference, Amsterdam, Niederlande, 2006.
- [7] Gas- und Wärme- Institut Essen e. V.; „gwi-Arbeitsblätter“. Vulkan Verlag
- [8] Kopernikus Projekte P2X: Erforschung, Validierung und Implementierung von „Power-to-X“ Konzepten Projektantrag; Förderkennzeichen 03SFK2U1-2
- [9] Thomas Sattelmayer; Verbrennung: Stoffströme und adiabate Flammentemperatur; <https://physik.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/Flammentemperatur>
- [10] https://www.schott.com/d/pharmaceutical_packaging/33243f84-657e-49f9-97b4-06180b08ac7e/1.6/schott-brochure-schott-vials-english-20092017.pdf
- [11] J. D. Ford and D. C.T. Pei "High temperature chemical processing via microwave absorption", *The Journal of Microwave Power*, 1967, 2(2), 61-64
- [12] <https://emf3.bundesnetzagentur.de/pdf/ISM-BNetzA.pdf>
- [13] Ralph Behrend, Corina Dorn, Martin Creutziger, Volker Uhlig, Hartmut Krause; Diskontinuierliches und kontinuierliches Schmelzen oxydischer Rohstoffe im Mikrowellenfeld (Veröffentlichung in Arbeit)
- [14] Knox M. P, Copley G. J. Use of microwave radiation for the processing of glass. *Glastech.* 1997, Bd. 38, S. 91-96.
- [15] Hall, Edited by A. von Hippel. Technology Press. Chapman and. Dielectric material and application. 1954.
- [16] Navais, L. & Green, R. L. Dielectric properties of glasses at ultra high frequencies and their relation to composition. *J Am Ceram. Soc.* 1946. 29, (10), . S. 267-76.
- [17] Topping, 1. A. & Isard. 1 Q. Tbc. dielectric Properties of sodium alumino silicate glasses at microwave frequencies. *Phys. Chem. Glasses.* 1971, Bd. 12 (6), S. 145-51.
- [18] DAPHNE (Development of adaptive Production systems for Ecoefficient firing processes. Project ID: 314636, Funded under: FP7-NMP.
- [19] T. B. M. G. Smith, „GRI-Mech 3.0“, 15 11 2021. [Online]. Available: <http://combustion.berkeles.edu/gri-mech/>.
- [20] C. Centre, „Aramco kinematic mechanism,“ 11 15 2021. [Online]. Available: <http://c3.nuigalway.ie/index.html>.
- [21] J. M. B. R. S. K. P. Glarborg, „Modeling nitrogen chemistry in combustion“, *Progress in Energy and Combustion Science*, pp. 31-68, 2018.
- [22] Effect of Water Content on Density, Refractive index, and Transformation Temperature of Alkali Borate Glasses; H. Franz; Borate Glasses-structure, Properties, Applications, New York, Plenum Press, S.567.574, 1977
- [23] Water and the glass transition temperature of silicate melts; J. Deubener, R. Müller; *Journal of Non-Crystalline Solid*, S. 268-273, 2003
- [24] Effects of water on the Properties of Sodium Aluminosilicate Glasses; J. Jewell, J. Shelby; *Journal of the America Ceramic Society*

-
- [25] J. Sheen, „Microwave Dielectric Properties Measurements Using the Waveguide Reflection Dielectric Resonator“, *Instruments & Measurement Technology Conference*, pp. 1-4, 2007.
- [26] J. Sheen, „Comparison of microwave dielectric property measurements by transmission/reflection techniques and resonance techniques“, *Measurement Science and Technology*, Bd. 4, Nr. 20, p. 42001, 2009.
- [27] J. Warnatz, U. Maas und R. W. Dibble, „Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung“, 3. Aufl. Springer-Verlag, 2001
- [28] 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.
- [29] Bafa Informationsblatt CO₂-Faktoren, Version 3.3 vom 20.05.2025
- [30] Bundesnetzagentur - Wasserstoff-Kernnetz; www.bundesnetzagentur.de/DE/Fachthemen/ElektrizitaetundGas/Wasserstoff/Kernnetz/start.html
- [31] [www.kmw-ag.de/rh2ein-main connect](http://www.kmw-ag.de/rh2ein-main-connect)
- [32] www.lea-hessen.de/mediathek/publikationen/4424
- [33] <https://www.schott.com/de-de/news-and-media/pressemitteilungen/2024/schott-produziert-optisches-glas-mit-100-prozent-wasserstoff>
- [34] <https://h2-news.de/wirtschaft-unternehmen/ohne-erdgas-spezialglas-produktion-nur-mit-wasserstoff/>