

Wasserstoff als Dekarbonisierungsoption für Hochtemperaturprozesswärme

Auswirkungen auf die Bildung und Bewertung von Stickoxidemissionen

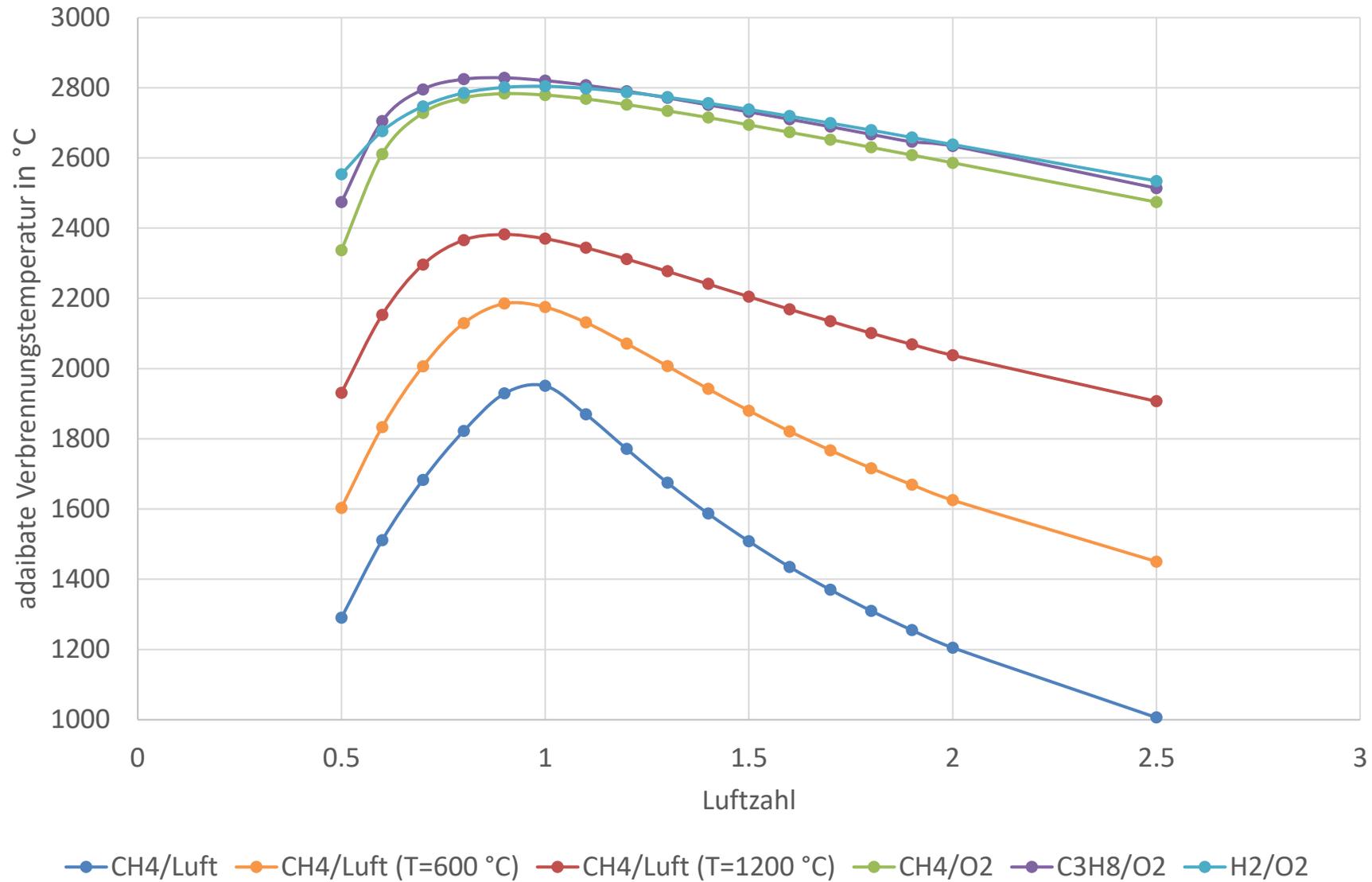
4. Aachener Thermoprocess- und Ofenbau-Kolloquium

Jörg Leicher, Anne Giese und Klaus Görner

Prozesswärme - warum Wasserstoff?

- **Mehr als 20 %** des deutschen Endenergieverbrauchs entfallen auf **Prozesswärme**, insbesondere auch auf sehr hohen Temperaturniveaus ($> 1.200\text{ °C}$).
Fossile Energieträger, vor allem **Erdgas** und Kohle, spielen eine zentrale Rolle bei der Bereitstellung von Prozesswärme.
Viele **Grundstoffindustrien** sind betroffen (Metall, Glas, Keramik, Zement, ...)
Diese Produkte sind unverzichtbar für eine moderne Gesellschaft, aber auch mit erheblichen THG-Emissionen verbunden. **Prozesswärme muss dekarbonisiert werden!**
- Manche Prozesse lassen sich nicht ohne Weiteres elektrifizieren. **Wasserstoff** stellt hier eine interessante Dekarbonisierungsoption dar.... insbesondere für **Hochtemperaturprozesse**.
- Wasserstoff unterscheidet sich als Brennstoff jedoch deutlich von Erdgas.
Eine mögliche Herausforderung: potentiell **höhere Stickoxid-Emissionen (NO_x)** aufgrund höherer Verbrennungstemperaturen.

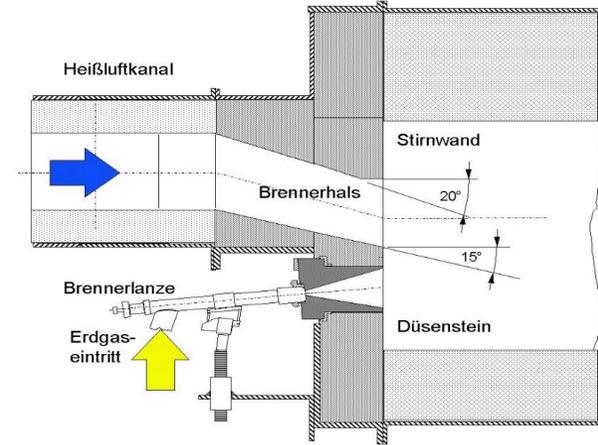
Adiabate Verbrennungstemperaturen



Wasserstoffverbrennung in Hochtemperaturprozessen

Beispiel: Verbrennung mit regenerativ vorgewärmter
Verbrennungsluft

Projekt HyGlass: Auswirkungen der H₂-Beimischung auf Verbrennungsprozesse in der Glasindustrie



Versuchsprogramm:

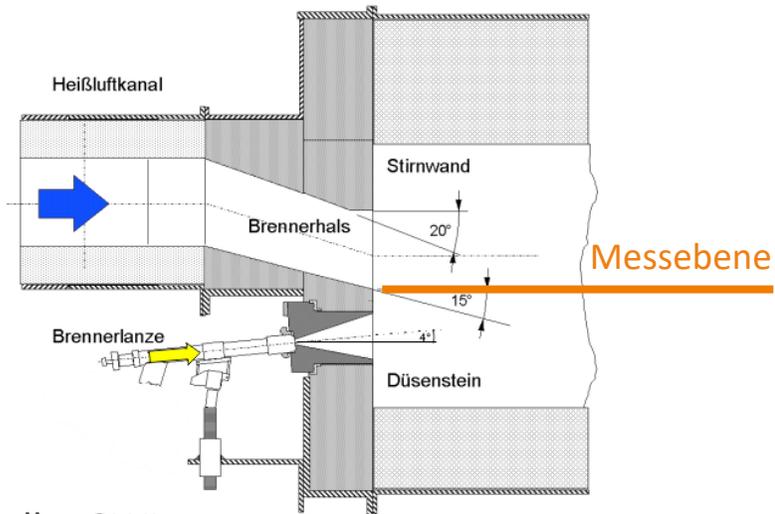
- 0 - 100 Vol.-% H₂ Zumischung (0, 10, 30, 50 und 100 Vol.-%)
- 2D-Feldmessungen von CO, CO₂, NO_x, O₂ und Temperatur
- Verschiedene Regelungsszenarien



GWl-Hochtemperatur-Brennerprüfstand

Feldmessung

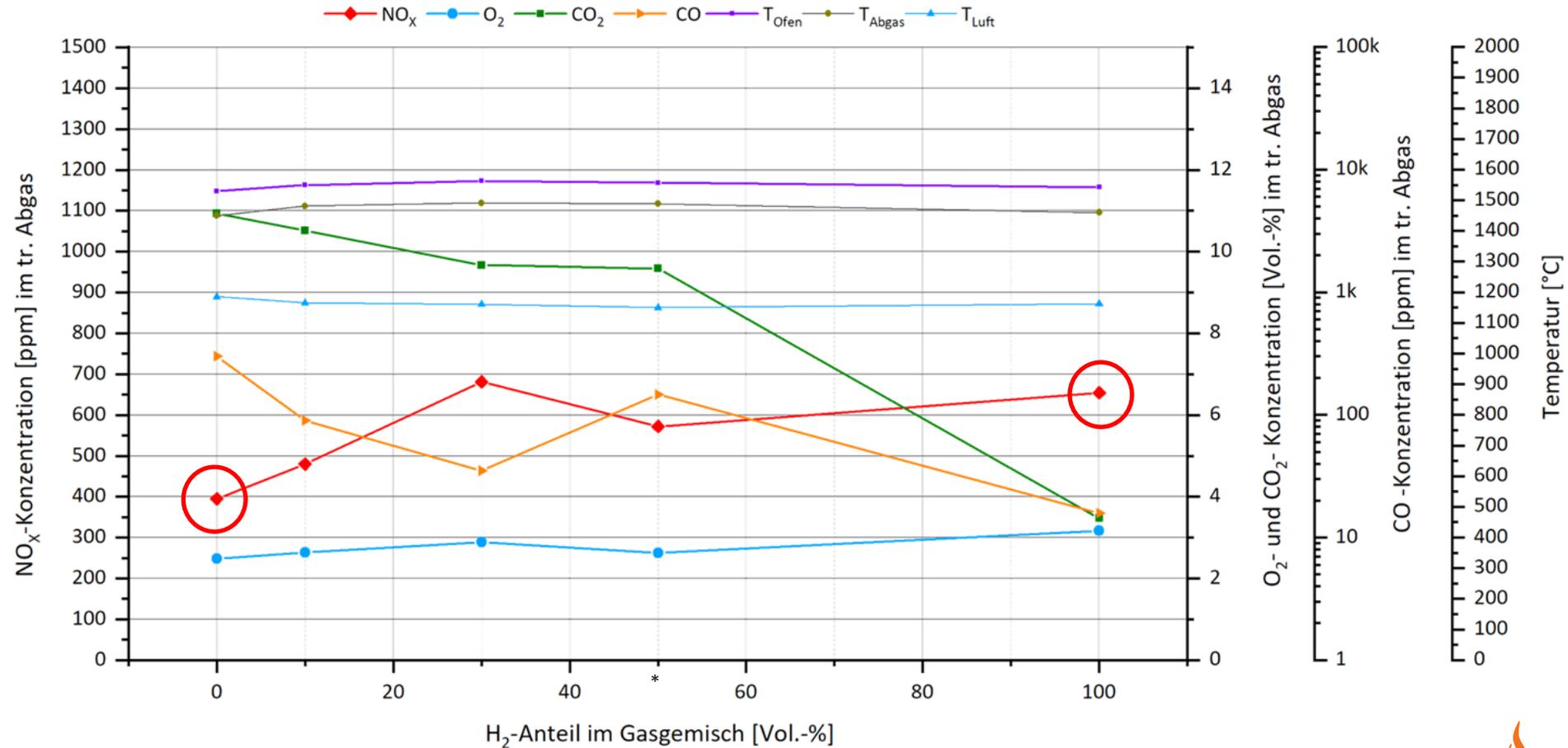
- Brennerleistung: 500 kW
- Luftvorwärmung: $\approx 1.150\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Ofenraumtemperatur: $\approx 1.600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Luftzahl: $\approx 1,1$
- H_2 -Anteil im Brenngas:
0 / 10 / 50 / 100 Vol.-%



GWl-Brennerprüfstand

Einfluss des H₂-Anteils im Brenngasgemisch auf die Rauchgaszusammensetzung:

Leistung: ≈ 500 kW
Luftzahl: $\approx 1,1$
 T_{Luft} : ≈ 1.150 °C



Quelle: GWI

Wasserstoffverbrennung in Hochtemperaturprozessen

Beispiel: Oxy-Fuel-Verbrennung

Beispiel: Oxy-Fuel-Trommelofen zum Aluminium-Recycling (CFD-Studie)

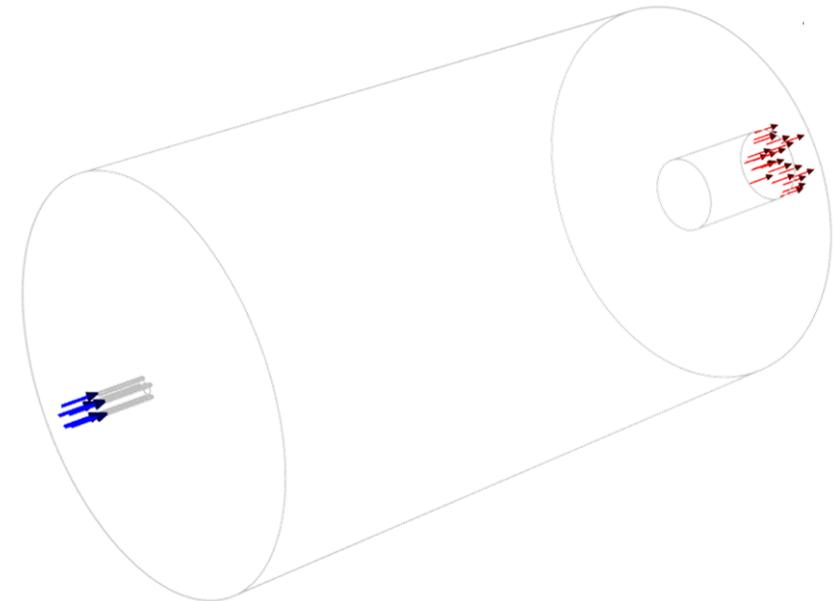
- In einem Trommelofen wird Aluminiumschrott zum Recycling mit Hilfe einer Erdgas H-Sauerstoff-Verbrennung eingeschmolzen. Dabei kommen 5 Rohr-in-Rohr-Brenner zum Einsatz.

Im Rahmen einer CFD-Studie wurde untersucht, wie sich ein solcher Prozess auf Wasserstoff umrüsten lässt und mit welchen Auswirkungen zu rechnen ist.

- **Brennerleistung** ($P = 3,5 \text{ MW}$) und **Oxidatorzahl** ($\lambda = 1,1$) werden konstant gehalten, ebenso das **Impulsstromverhältnis**, um ein ähnliches Mischungsverhalten zu erreichen. Daher müssen die Durchmesser der Düsen entsprechend angepasst werden:

$$D_{\text{H}_2} = +14 \%$$

$$D_{\text{O}_2} = -10 \%$$



Untersuchte Brenngase und Oxidatoren

Spezies		Erdgas H (GWI)	H ₂	O ₂
H ₂	Vol.-%	0	99,9	0
CH ₄	Vol.-%	90,66	0	0
CO	Vol.-%	0	0	0
CO ₂	Vol.-%	1,69	0,1	0
C ₂ H ₂	Vol.-%	0	0	0
C ₂ H ₄	Vol.-%	0	0	0
C ₂ H ₆	Vol.-%	5,66	0	0
C ₃ H ₈	Vol.-%	1,2	0	0
N ₂	Vol.-%	0,79	0	1
O ₂	Vol.-%	0	0	99
Summe	Vol.-%	100	100	100

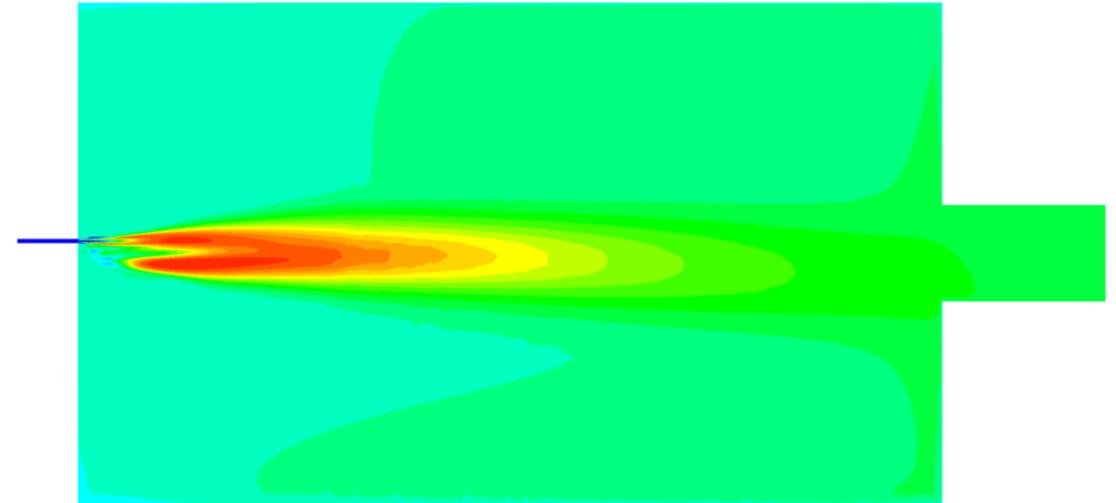
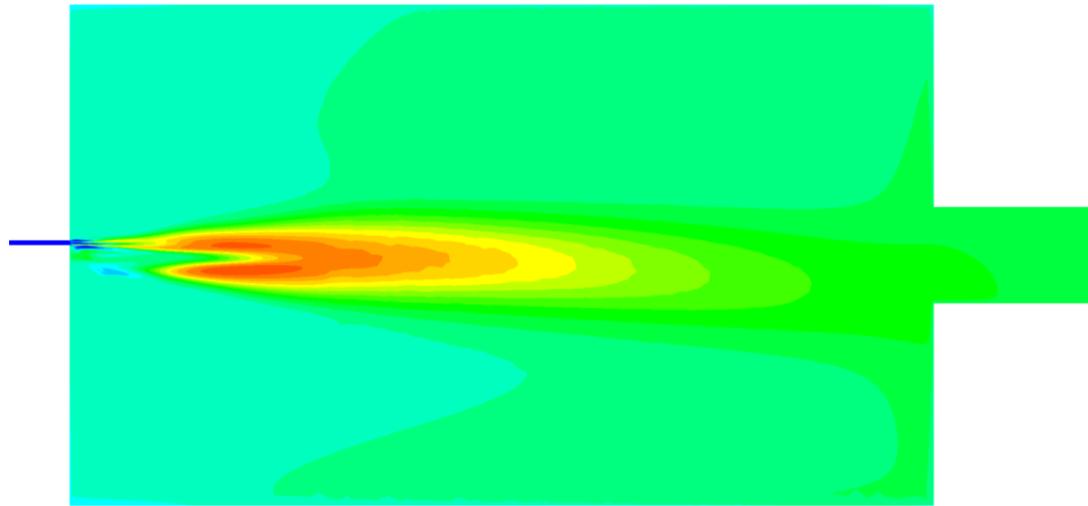
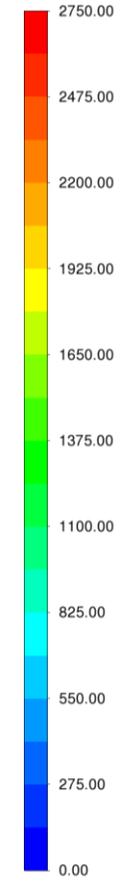
Dem H₂ wurde eine geringe Menge CO₂ beigefügt, da das Strahlungsmodell etwas CO₂ im Brennraum erfordert.

Dem Sauerstoff wurde ebenfalls eine geringe Menge N₂ hinzugefügt, um auch im Falle der H₂-O₂-Verbrennung eine N₂-Quelle zu haben.

Temperaturen im Mittelschnitt

Erdgas H – O₂

H₂ – O₂

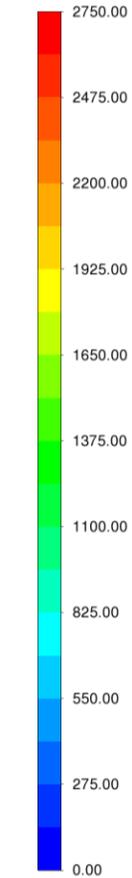


$T_{\max}: 2.460 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_{\text{abg}}: 1.232 \text{ }^\circ\text{C}$

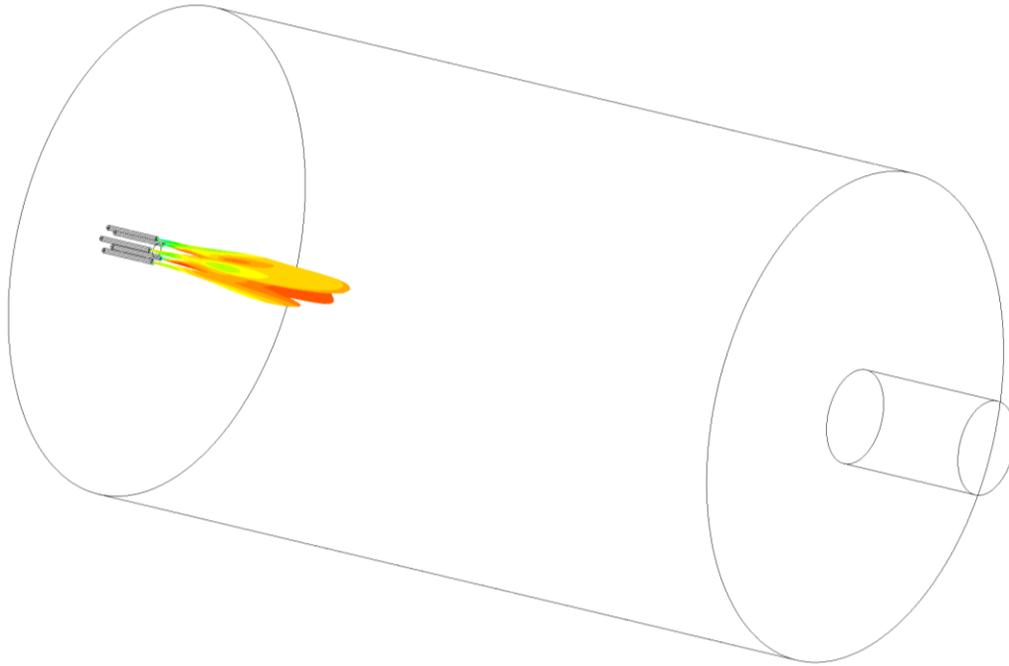
$T_{\max}: 2.654 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_{\text{abg}}: 1.223 \text{ }^\circ\text{C}$

Flammenform

T in °C

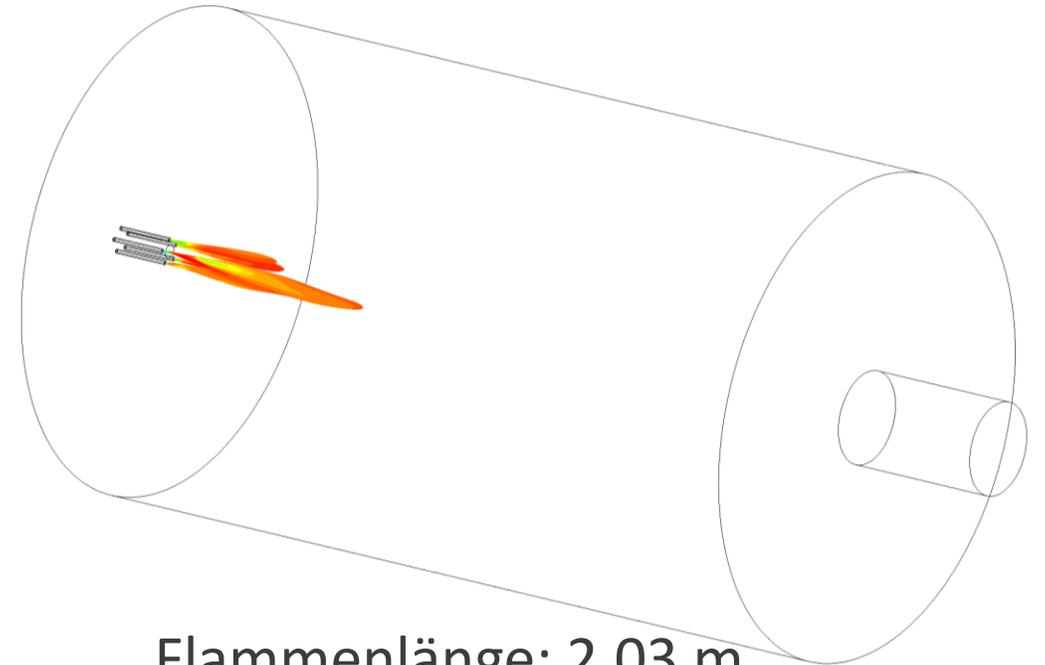


Erdgas H – O₂



Flammenlänge: 2,07 m

H₂ – O₂



Flammenlänge: 2,03 m

Flammenform dargestellt anhand der Iso-Fläche des stöchiometrischen Mischungsbruchs

Vergleich: Temperaturen, Abgaszusammensetzung und NO-Emissionen

	Einheit	Erdgas H – O ₂	H ₂ – O ₂
O ₂	Vol.-%	5,99	5,95
CO	Vol.-%	0,00246	7,66e-6
CO ₂	Vol.-%	32,17	0,009
T _{max}	°C	2461	2654
T _{Abgas}	°C	1232	1223
T _{Wand, avg}	°C	902,4	886,4
T _{Wand, max}	°C	979,5	950,3
m _{NO}	kg/s	0,000763	0,000446
m _{NO}	%	100	58

Stickoxid(NO_x)-Bildung und -Bewertung

Stickoxide (NO_x)

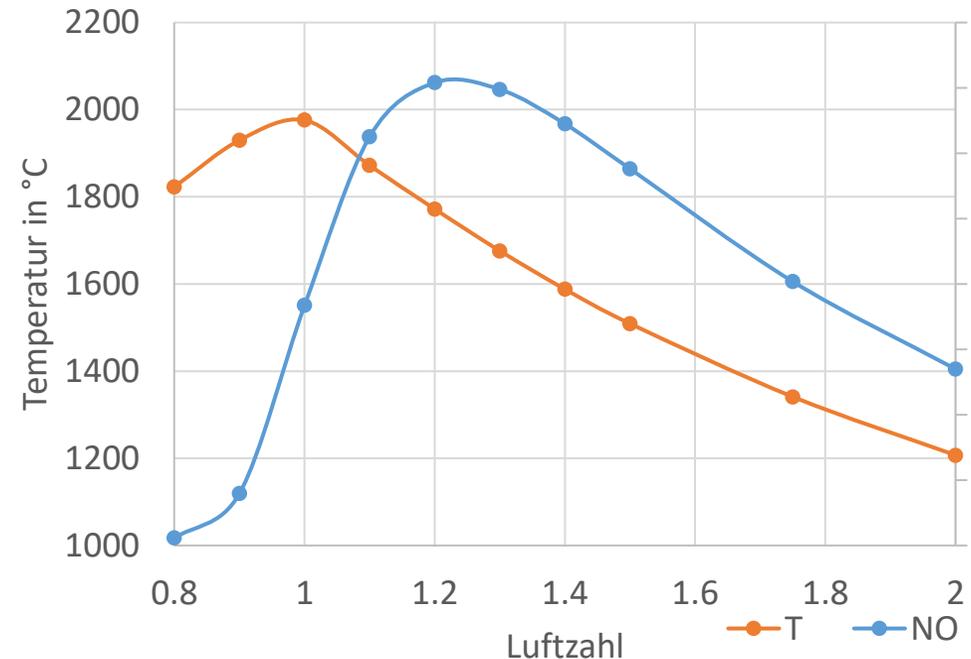
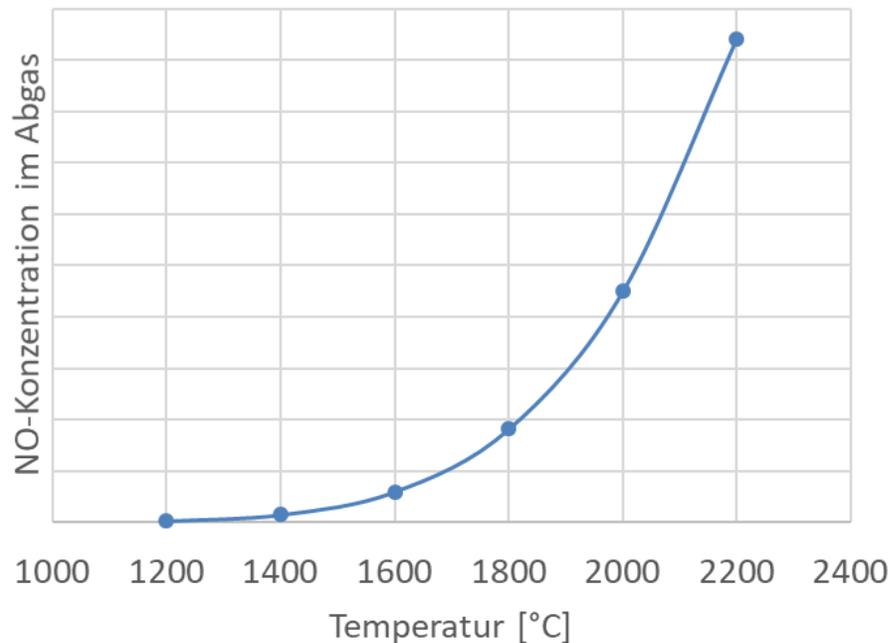
- **Stickoxide (NO_x, d. h. NO und NO₂)** können während des Verbrennungsprozesses gebildet werden. Der Großteil der Emissionen ist NO, das in der Atmosphäre zu NO₂ weiter oxidiert.
- Verschiedene NO_x-Bildungsmechanismen sind bekannt, etwa :
 - **thermische NO_x-Bildung** (Zeldovich-Mechanismus)
 - Prompt-NO_x-Bildung (Fenimore-Mechanismus)
 - N₂O-Mechanismus (Lachgas-Mechanismus)
 - Bildung durch im Brennstoff gebundenen Stickstoff (Brennstoff-Stickstoff)

Stickoxide (NO_x)

- **Stickoxide (NO_x, d. h. NO und NO₂)** können während des Verbrennungsprozesses gebildet werden. Der Großteil der Emissionen ist NO, das in der Atmosphäre zu NO₂ weiter oxidiert.
- Verschiedene NO_x-Bildungsmechanismen sind bekannt, etwa :
 - **thermische NO_x-Bildung** (Zeldovich-Mechanismus)
 - Prompt-NO_x-Bildung (Fenimore-Mechanismus)
 - N₂O-Mechanismus (Lachgas-Mechanismus)
 - Bildung durch im Brennstoff gebundenen Stickstoff (Brennstoff-Stickstoff)
- Bei der Verbrennung von Gasen ist die **thermische NO_x-Bildung** meist der dominante Bildungspfad. Sollte das Brenngas jedoch mit Stickstoffverbindungen wie z. B. NH₃ oder HCN kontaminiert sein (manche Roh-Biogase oder Gichtgase), kann Brennstoff-Stickstoff eine weitaus größere Rolle spielen.

Thermische NO_x-Bildung

- Thermische NO_x-Bildung ist von verschiedenen Faktoren abhängig
 - Lokale **Temperaturen** (> 1.200 °C)
 - Lokales **O₂-Angebot** (N₂-Angebot in Oxy-Fuel-Systemen!)
 - **Aufenthaltszeiten** im heißen Bereich
 - **Druck**



Bezogene Abgaswerte

- Ziel von Schadstoffgrenzwerten ist es, den **emittierten Schadstoff-Massenstrom** [kg/s] zu limitieren. Technisch ist es jedoch einfacher, eine Schadstoffkonzentration im Abgas zu überwachen, als den Massenstrom selbst zu bestimmen.
- Schadstoffgrenzwerte müssen aus Gründen der Vergleichbarkeit bezogen sein, z. B. auf:
 - **das Abgasvolumen** (in [ppm] oder [mg/m_N³]),
 - **den Energieeintrag** (z. B. in [mg/kWh] oder [mg/MJ])
 - oder **die Produktionsmenge** (z. B. in [mg/t_{Produkt}])
- In Europa ist der Bezug **auf das Abgasvolumen** üblich. Bei volumenbasierten Angaben ist es zudem notwendig, sich auf einen **definierten O₂-Gehalt im Abgas** zu beziehen, um die Vergleichbarkeit sicherzustellen.

Quantifizierung und Bewertung von Schadstoffemissionen bei der H₂-Verbrennung

- Schadstoffkonzentrationen (insbesondere NO_x) können bei der Verbrennung von Wasserstoff nicht ohne Weiteres mit den Konzentrationen etwa bei der Erdgasverbrennung verglichen werden. Schadstoffkonzentrationen werden üblicherweise „trocken“ gemessen, um den Sensor vor Feuchtigkeit zu schützen:

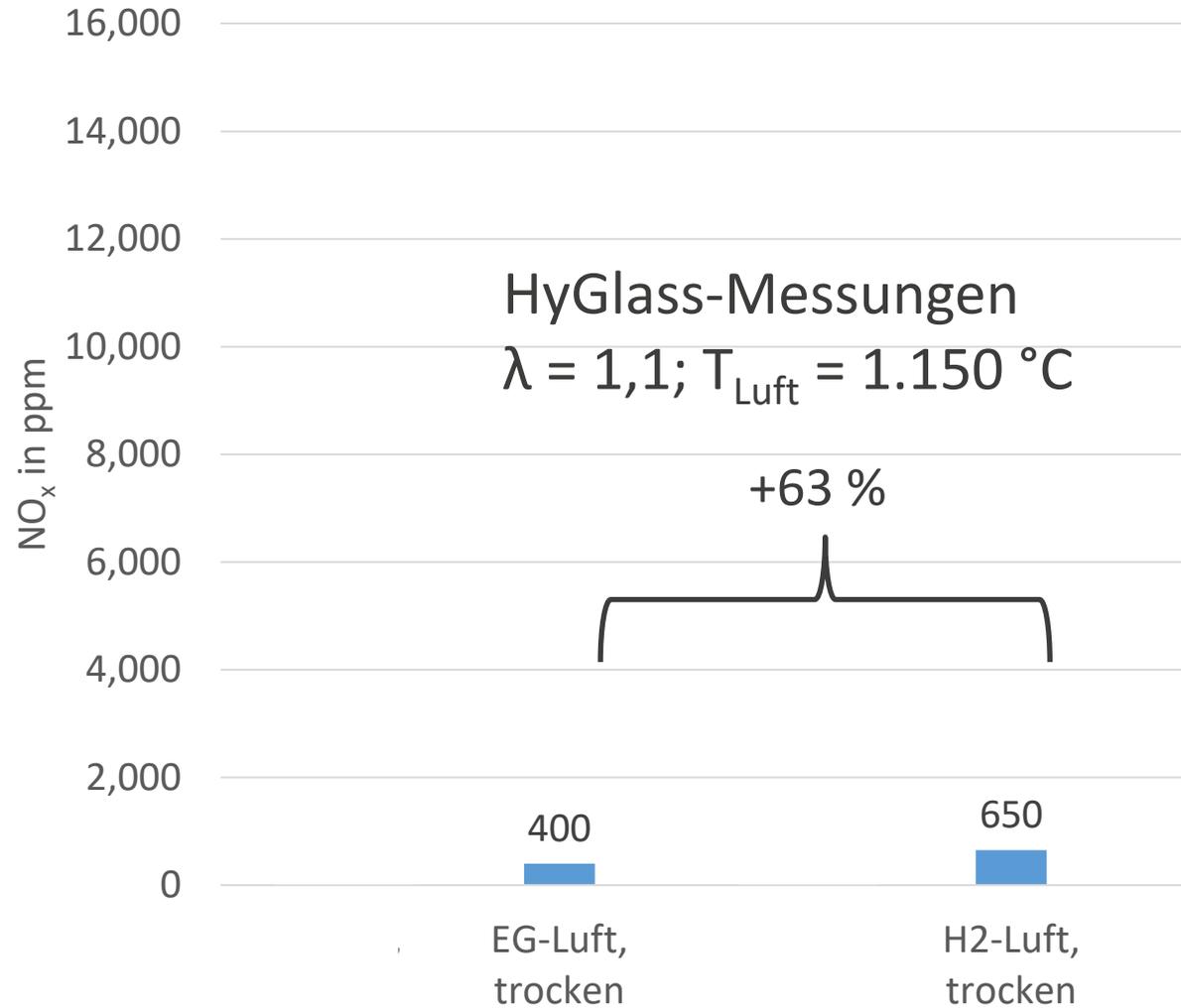
$$X_{i,tr} = \frac{X_{i,feucht}}{(100 - X_{H_2O})} \text{ in Vol.-%}$$

- Bei der H₂-Verbrennung liegen jedoch höhere Wasserdampfkonzentrationen im Abgas vor, außerdem wird weniger Abgas (bezogen auf die Leistung) gebildet als bei der Verbrennung von Erdgas (mit Luft):

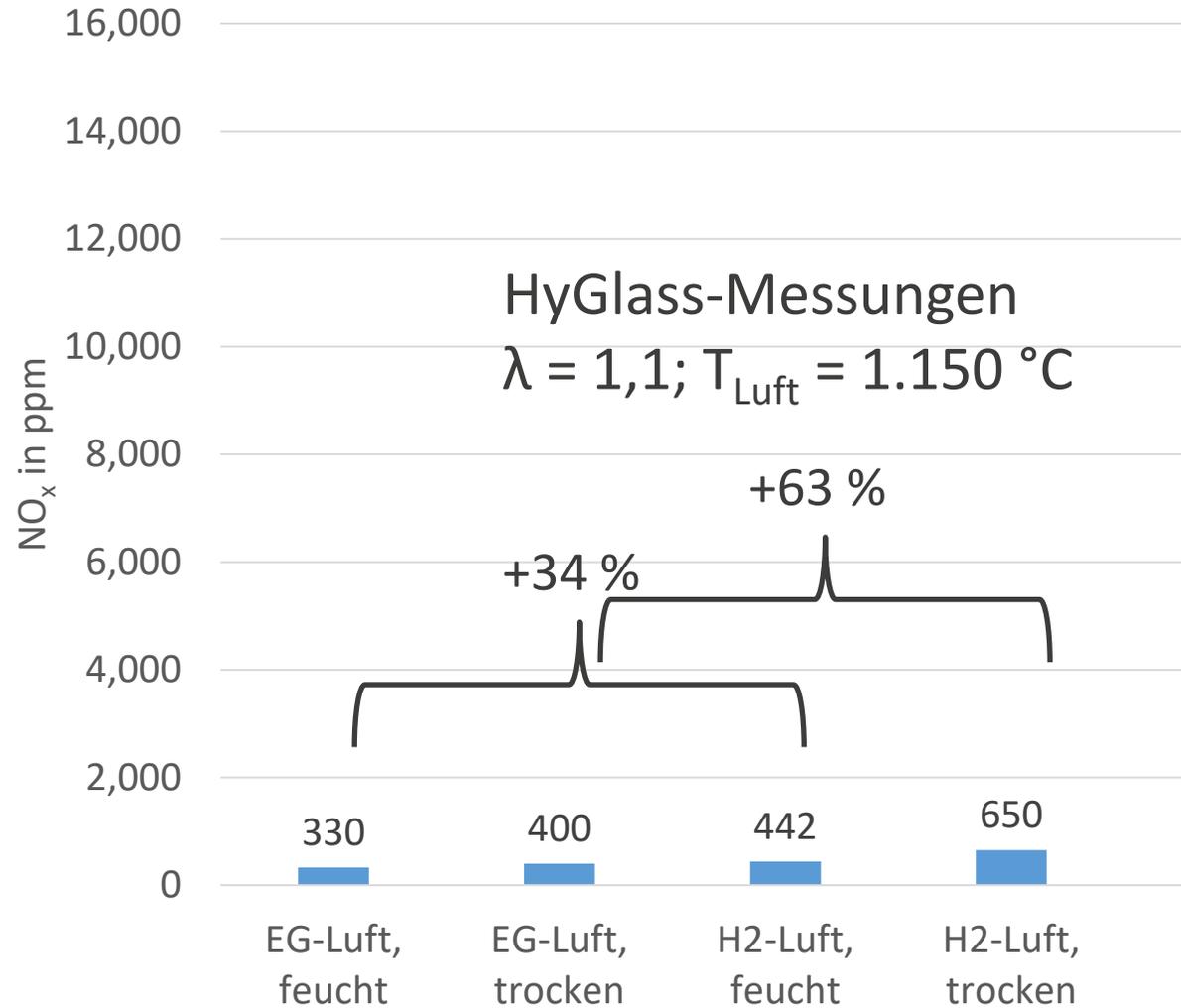
$$\dot{V}_{Abg,CH_4}(\lambda = 1) = 1.056 \text{ m}_N^3 / MWh$$

$$\dot{V}_{Abg,H_2}(\lambda = 1) = 961 \text{ m}_N^3 / MWh$$

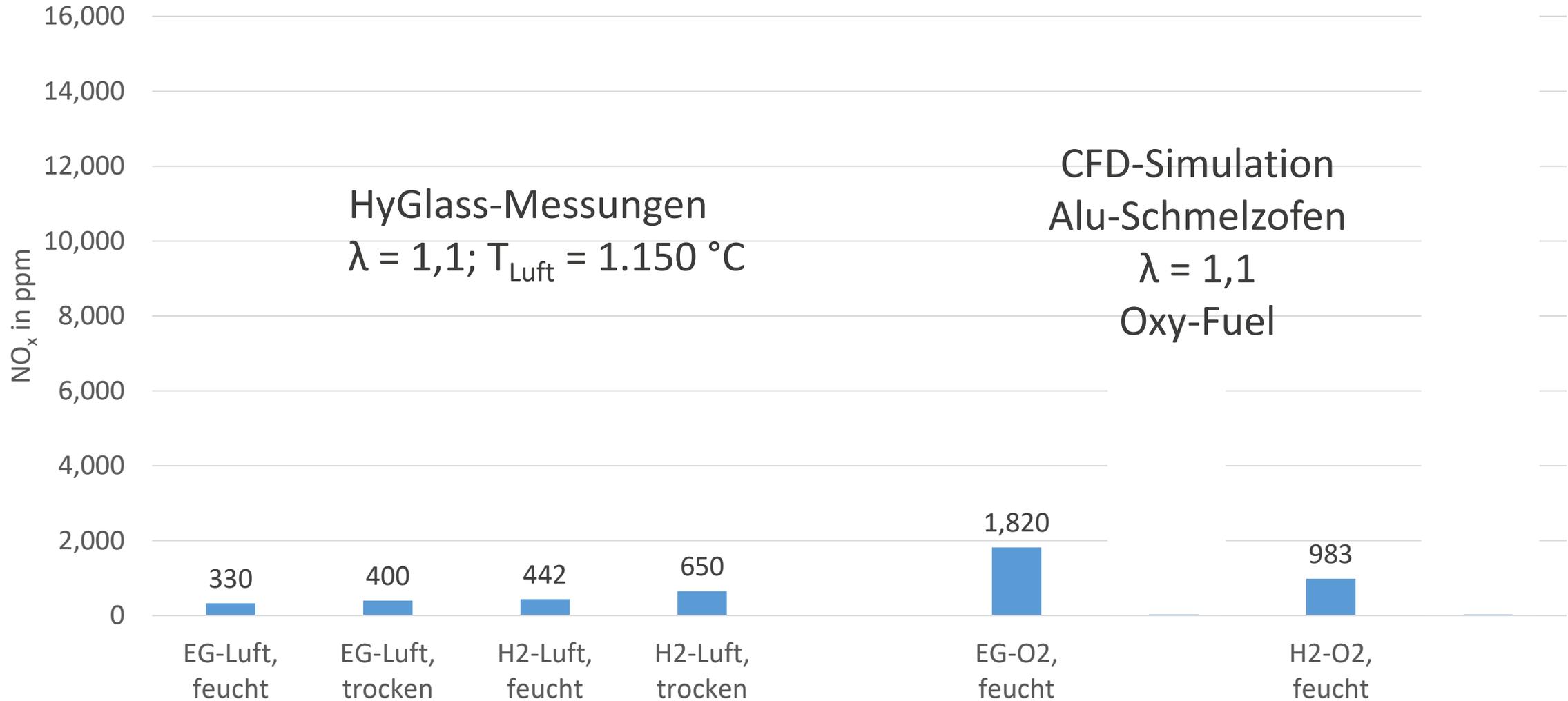
Wie quantifiziert (und vergleicht) man Schadstoff-Emissionen bei der H₂-Verbrennung?



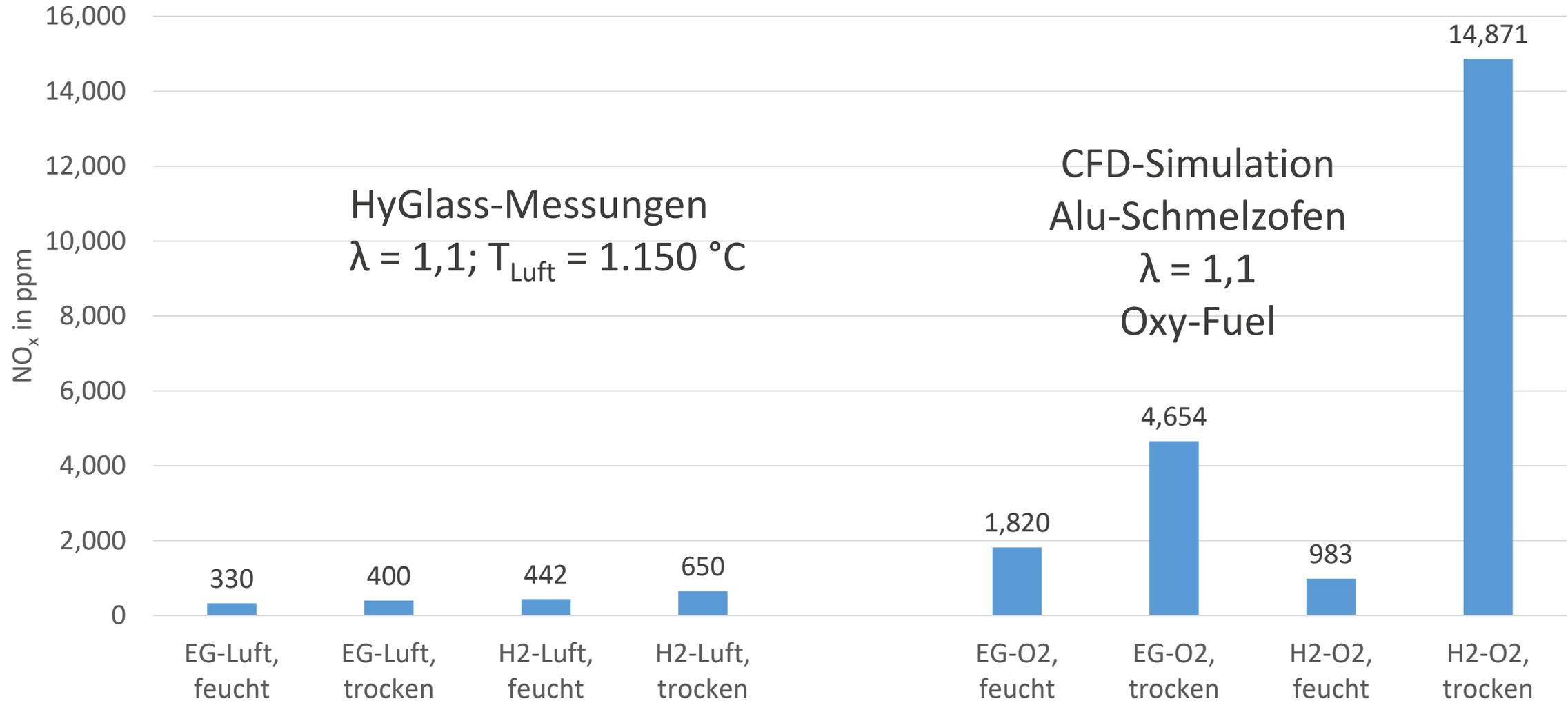
Wie quantifiziert (und vergleicht) man Schadstoff-Emissionen bei der H₂-Verbrennung?



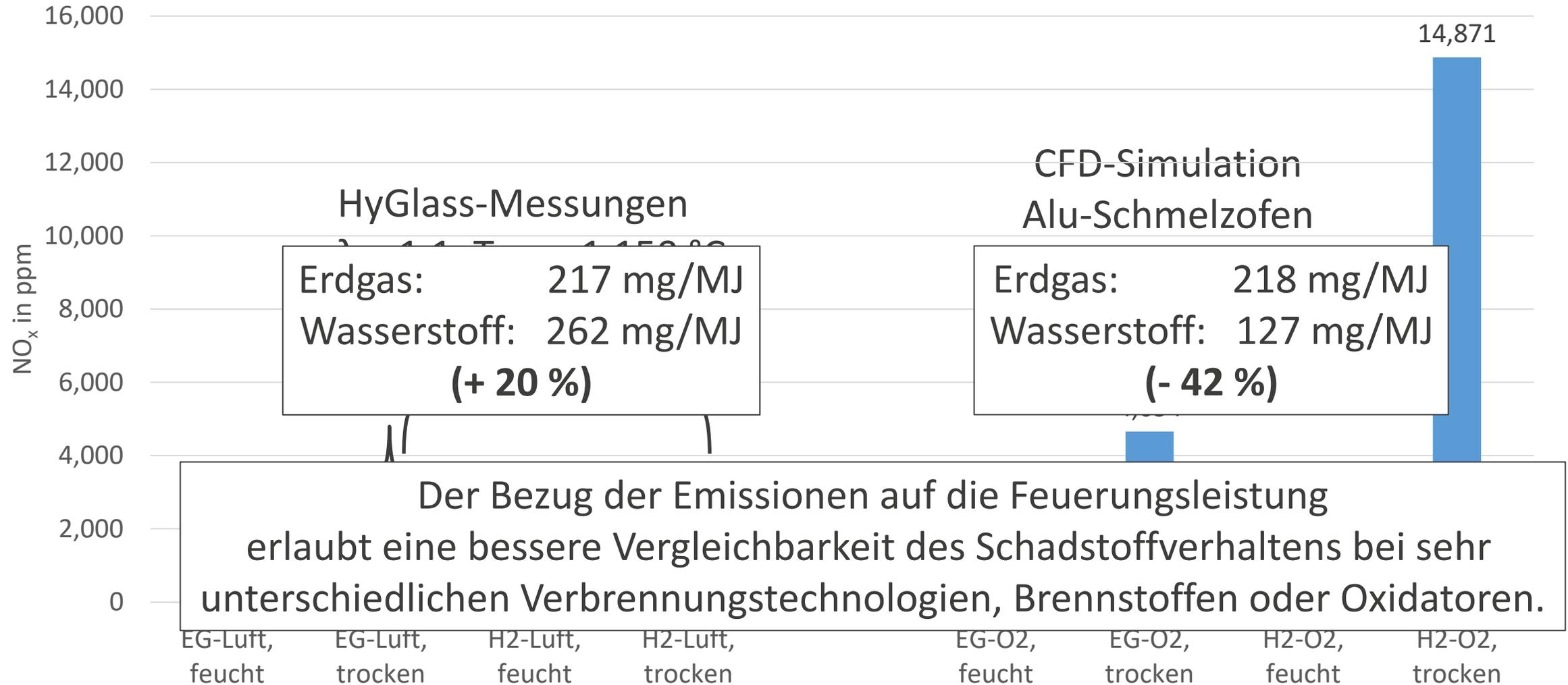
Wie quantifiziert (und vergleicht) man Schadstoff-Emissionen bei der H₂-Verbrennung?



Wie quantifiziert (und vergleicht) man Schadstoff-Emissionen bei der H₂-Verbrennung?



Wie quantifiziert (und vergleicht) man Schadstoff-Emissionen bei der H₂-Verbrennung?



Zusammenfassung

- Wasserstoff stellt für viele energieintensive Grundstoffindustrien eine effektive Dekarbonisierungsoption dar, insbesondere für die Bereitstellung von Hochtemperatur-Prozesswärme.
- Wasserstoff weist im Vergleich zu Erdgas andere verbrennungstechnische Eigenschaften auf. Die deutlich höhere adiabate Verbrennungstemperatur (mit Luft) kann zu potentiell höheren Stickoxid-Emissionen führen. Da es sich jedoch immer um thermische NO_x -Bildung handelt, sind **viele Primärmaßnahmen zur NO_x -Minderung auf H_2 übertragbar**. Bei der Oxy-Fuel-Verbrennung können deutlich geringere Emissionen anfallen.
- Die konventionelle Quantifizierung von Schadstoffemissionen führt beim Vergleich von Erdgas und Wasserstoff zu Verzerrungen. Andere Einheiten, etwa $[\text{mg}/\text{MJ}]$ oder $[\text{mg}/\text{t}_{\text{Produkt}}]$ erlauben eine bessere Vergleichbarkeit, auch im Hinblick auf gesetzliche Vorgaben.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Dr.-Ing. Jörg Leicher

Gas- und Wärme-Institut Essen e. V.

Hafenstrasse 101

45356 Essen

Tel.: +49 (0) 201 36 18 278

Mail: joerg.leicher@gwi-essen.de

