

DK 666.1.031.24: 662.69: 662.753.3: 536.46: 535.231: 535-31: 546.262.3-31: 546.11: 546.174

Vergleichende UV-Beobachtungen an erdgas- und schwerölbeheizten U-Flammenwannen

Von Hansjürgen Barklage-Hilgefort und Kurt Wilhelm Mergler, Frankfurt (Main)

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Trier zum 60. Geburtstag gewidmet

(Vortrag auf der 55. Glastechnischen Tagung am 20. Mai 1981 in Travemünde)

(Mitteilung aus der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Frankfurt (Main))

(Eingegangen am 4. Juni 1981)

Die beim zunehmenden Einsatz von Erdgas häufig aufgetretenen Schwierigkeiten durch den verschleppten Ausbrand und die damit verbundene Gefährdung des Feuerfestmaterials führten zur Entwicklung der Flammenbeobachtung im Bereich der UV-Strahlung. Es stellte sich die Frage, ob die Strahlung tatsächlich direkt mit den energetisch relevanten Reaktionen im Zusammenhang steht.

Aus diesem Grunde wurden Untersuchungen zum Ausbrandverhalten von Erdgas und schwerem Heizöl mit begleitenden UV-Untersuchungen durchgeführt. Aus meßtechnischen Gründen

erwiesen sich U-Flammenwannen als optimal für derartige Untersuchungen, da nur hier eine Probenahme entlang der gesamten Brennstrecke zur Untersuchung der Flammengase auf reaktionsfähige Bestandteile möglich ist. Die im UV strahlenden Flammenpartien enthalten CO und H₂ in erheblichem Umfang, so daß die UV-Strahlung als zuverlässiges Indiz für Verbrennungsreaktionen betrachtet werden kann.

Ein weiterer Aspekt ist die NO_x-Bildung im Verlauf der Verbrennung. Die Meßergebnisse zeigen, daß die Bildung von NO_x stark von der lokalen Gaszusammensetzung abhängt.

Comparative UV observations on natural gas and heavy oil horseshoe fired tank furnaces

The increasing use of natural gas and the frequently occurring difficulties due to less complete combustion and the consequent risks to refractories have led to the development of ultra-violet flame observation. This raises the question whether the UV radiation is directly related to the energetically relevant reactions.

For this reason investigations of combustion behaviour have been made of natural gas and heavy oil firing using UV equipment. On technological grounds horseshoe flame furnaces were chosen as

the most suitable for this work because scanning of the whole flame path to investigate the reactive components in the flame gases is possible from one sample probe position. The parts of the flame emitting UV radiation contain CO and H₂ in appreciable proportions so that the UV radiation can be used as an indicator for the combustion reactions.

A further important aspect is the formation of NO_x during combustion. The results obtained indicate that formation of NO_x is strongly dependent on the local gas composition.

Observations comparées, dans l'ultraviolet, des flammes dans les bassins de fours à boucle chauffés au gaz naturel et au fuel lourd

Les difficultés souvent rencontrées avec l'emploi croissant de gaz naturel, à savoir l'abaissement du coefficient des gaz effectivement brûlés, et le danger que cela représente pour les réfractaires, ont orienté les recherches dans l'observation des flammes dans le domaine des ultraviolets. Le problème était de savoir s'il existe vraiment un rapport direct entre le rayonnement et les réactions correspondantes du point de vue énergétique.

C'est pour cette raison qu'ont été effectuées, de pair avec des études dans l'ultraviolet, des études sur le comportement du coefficient de gaz naturel et de fuel lourd effectivement brûlés. Pour de telles mesures, les bassins des fours à boucle se sont révélés

les plus intéressants, car c'est seulement dans ce cas qu'il est possible de prélever des gaz réactifs sur toute la longueur de la flamme pour étudier les gaz de flammes. Les parties de flammes qui émettent dans l'ultraviolet contiennent CO et H₂ en grande quantité, si bien que le rayonnement ultraviolet peut être considéré comme un bon indice pour l'observation des réactions de la combustion.

En outre, NO_x se forme au cours de la combustion. Les résultats des mesures montrent que la formation de NO_x dépend fortement de la composition chimique locale des gaz.

Die Einstellung der Flammenlänge von Glasschmelzöfen geschieht in den meisten Fällen visuell. Bei leuchtenden Flammen kann die Flammenkontur als zuverlässige Bezugsgröße herangezogen werden. Eine zusätzliche Hilfestellung geben der Schmelzverlauf, die Oberofentemperatur, die Abgastemperatur und die Abgaszusammensetzung. Bei den schwach leuchtenden oder sogar völlig entleuchteten Erdgas- und Flüssiggasflammen entfällt die Flammenkontur als Bezugsgröße, was die Flammeneinstellung erheblich erschwert. Die teilweise schweren Schäden an

Glasschmelzöfen, die auftraten, nachdem versucht worden war, den im sichtbaren Spektralbereich schwach leuchtenden Teil der Gasflamme als Bezugsgröße heranzuziehen, und die zunehmende Verwendung von Erdgas an Stelle von Heizöl führten zu der Notwendigkeit, neue Möglichkeiten zur Flammeneinstellung zu suchen.

Hiervon ausgehend wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um neue Methoden zur Flammeneinstellung zu finden [1]. In der Flammenbeobachtung im UV-Bereich gelang es, ein brauch-

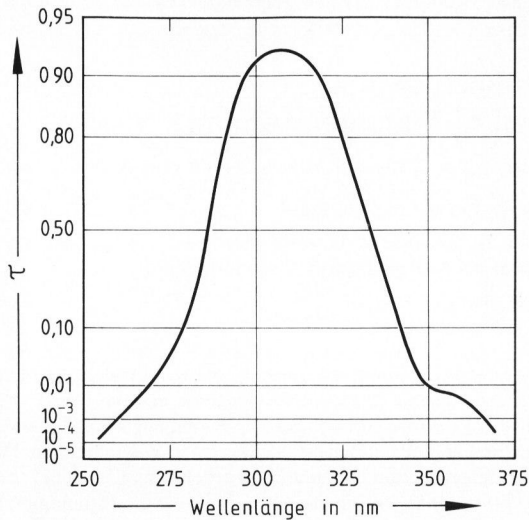


Bild 1. Transmissionskurve des Filters UVR-310.

bares Verfahren zur visuellen Darstellung von Erdgas- und Flüssiggasflammen zu finden. Bei den Flammenbeobachtungen im UV bestand anfänglich die Frage, inwieweit die beobachteten Erscheinungen, d. h. die im UV emittierte Strahlung, tatsächlich mit einem nennenswerten Energieumsatz verknüpft sind. Es wurde davon ausgegangen, daß die beobachtete Strahlung von den bei 306 nm strahlenden OH-Radikalen emittiert wird. Diese OH-Radikale können jedoch nicht unbedingt als Indiz für frische Reaktionszonen gelten, sondern können ebenso als verschleppte Reaktionsprodukte angesehen werden, die mit dem Energieumsatz in der Flamme nur bedingt in Zusammenhang stehen.

Hieraus ergab sich die Forderung, UV-Beobachtungen bei verschiedenen Wellenlängen mit begleitenden Analysen der „Flammengase“ durchzuführen, um Angaben darüber zu erhalten, inwieweit die im UV leuchtenden Bereiche im Sinne des Energieumsatzes tatsächlich als zur Flamme gehörend gezählt werden können. Besonders aussichtsreich erschien der Versuch, die CH-Strahlung bei Wellenlängen von 380 bis 390 nm zur Beobachtung heranzuziehen, da diese als Indiz für frische Reaktionszonen gelten kann.

1. Durchführung der Messungen

Entsprechend der Problemstellung wurden UV-Beobachtungen, Messungen der Gaszusammensetzung und Temperaturmessungen durchgeführt.

1.1. UV-Beobachtungen

Die UV-Beobachtungen erfolgten in der bekannten Weise [1] mit dem UV-Periskop der HVG, an das eine UV-empfindliche Kamera (Hamamatsu, Siemens) angepaßt wurde. Der Aufgabenstellung entsprechend wurden zusätzlich zu der bisher benutzten Filterkombination (UG 11 von Schott, 2 oder 3 mm

Tabelle 1. Kenndaten der verwendeten Filter

Filter ¹⁾	Transmissionsmaximum in nm	Strahlungsbande in nm
SFK 4	380	für CH: 363 bis 403
UVR 310	310	für OH: 302 bis 309 312 bis 315
UVR 250	250	für NO: 236 bis 237 bzw. NO ₂ : 247 bis 248

¹⁾ Bezeichnungen der Fa. Schott, Mainz.

dick in Verbindung mit IR-Sperrfilter) drei weitere Filter eingesetzt, deren Auswahl in Anlehnung an die in Flammenspektren [2] vorgefundenen intensivsten Linien bzw. Strahlungsbanden der OH- und CH-Radikale sowie von NO bzw. NO₂ erfolgte. In Tabelle 1 sind die verwendeten Filter mit ihren wichtigsten Kenndaten aufgeführt. Angegeben sind in Tabelle 1 jeweils das Transmissionsmaximum der einzelnen Filter sowie die Radikale bzw. Reaktionsprodukte, deren Strahlung mit Hilfe der genannten Filter vom gesamten Spektrum abgetrennt werden soll.

Bei dem Filter SFK 4 handelt es sich um eine Filterkombination der Fa. Schott, die aus verschiedenen Filtergläsern zusammengestellt wurde. Die Maximaltransmission beträgt etwa 35 %, die Halbwertsbreite 25 bis 30 nm.

Die Filter UVR 310 und UVR 250 sind als Reflexionsfilter aus vier selektiv reflektierenden Spiegeln aufgebaut und zeichnen sich durch eine hohe Maximaltransmission von etwa 90 % bei einer Halbwertsbreite von etwa 40 bis 50 nm aus. Bild 1 zeigt als typisches Beispiel die Transmissionskurve des Filters UVR 310. Gerade bei den hier angesprochenen kurzen Wellenlängen von 250 und 310 nm ist eine hohe Maximaltransmission besonders wichtig, da die auf dem Markt erhältlichen Bildwandlerröhren bei kürzeren Wellenlängen eine verringerte Empfindlichkeit aufweisen. Um das bei niedrigen Intensitäten störende Rauschsignal auf ein Mindestmaß zu begrenzen, wurde der Frontbereich der Kamera thermostatisch auf etwa 5 °C gekühlt. Eine weitere Abkühlung hätte nur einen geringen Nutzeffekt, da hier im Hinblick auf die Kameraelektronik ebenfalls Grenzen bezüglich der Verstärkung usw. erreicht werden.

1.2. Messungen der Gaszusammensetzung

Aus verschiedenen Bereichen der Flammen wurden Gasproben entnommen und auf ihren Gehalt an O₂, CO₂, CO, H₂ und NO_x untersucht. Die Probenahme erfolgte mit wassergekühlten Sonden, die bis zu 1,5 m in den Ofenraum hineinragten. Folgende Meßverfahren kamen bei der Gasanalyse zur Anwendung:

- Infrarotabsorptionsgeräte der Fa. Maihak zur Messung von NO (Unor 4), CO₂ und CO (Unor 6B);
- Magnos-Gerät der Fa. Hartmann + Braun zur O₂-Messung;
- Chemilumineszenzgerät Beckman 951 zur NO- bzw. NO_x-Messung;
- Gaschromatograf Beckman GC 2 A zur Bestimmung von H₂;
- Orsat-Messung mit Absorptionsflüssigkeiten für O₂, CO₂ und CO.

Die Verbindung zwischen der Entnahmesonde und den kontinuierlich arbeitenden Meßgeräten (Unor, Magnos und Chemilumineszenzgerät) wurde mit einem PVC-Schlauch hergestellt, der aber an allen Meßpunkten unverändert wieder eingesetzt wurde, um mögliche Veränderungen der Meßgase durch den PVC-Schlauch (NO₂-Absorption) zumindest konstant zu halten. Die weitere Behandlung mit Meßgaskühler, Feinfilter usw. erfolgte wie bei den von Kircher [3] beschriebenen Schadgasmessungen der HVG, ebenso die Registrierung der Meßsignale mit dem Mehrkanallinienschreiber.

Für die Messungen mit dem Gaschromatografen und dem Orsat-Gerät wurden Proben direkt aus der Sonde mit Gasflaschen entnommen, die zur Vermeidung der CO₂-Absorption durch Wasser mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt waren.

1.3. Temperaturmessungen

Die Temperaturmessungen erfolgten in üblicher Weise mit Absaugepyrometern. Den zu erwartenden hohen Temperaturen entsprechend wurden Platin/Rhodium-Thermoelemente (Pt 10, Pt 18) verwendet.

1.4. Auswahl der Glasschmelzöfen

An die Glasschmelzöfen, an denen die Untersuchungen durchgeführt werden sollten, wurden folgende Forderungen gestellt:

- Schaulöcher in ausreichender Anzahl und günstiger Lage zur Beobachtung der Flammenentwicklung im sichtbaren und UV-Bereich.
- Möglichkeiten zum Einführen von Sonden in mehrere Bereiche der Flamme, um Gasproben entnehmen und die Flammentemperatur messen zu können.
- Konstante Verhältnisse während der Messungen hinsichtlich Belastung und Befeuerung, um konsistente Ergebnisse zu erhalten.

Aus diesen Gründen fiel die Wahl auf zwei U-Flammenwannen, von denen die eine mit Erdgas H, die andere mit Heizöl S befeuert wurde. Hinsichtlich ihres Aufbaus waren die Wannen weitestgehend identisch. Dies gilt insbesondere für das Längen/Breiten-Verhältnis, die Schmelzfläche und die Abmessungen des Kammergewölbes. Als wichtiger Unterschied sind lediglich die Blasdüsen der erdgasbefeu-

erten Wanne zu nennen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die technischen Daten der Wannen sowie die wichtigsten Betriebsdaten während der Messungen. Nachteilig ist der Umstand, daß der Durchsatz der schwerölbeheizten Wanne im Schnitt um etwa 25 % höher lag und stärkeren Schwankungen unterworfen war.

Bild 2 gibt schematisch den Grundriß der erdgasbefeuerten Wanne wieder. Das Bild gilt in gleicher Weise für die ölbefeuerte Wanne, abgesehen davon, daß diese Wanne spiegelbildlich aufgebaut war. Die angedeuteten Schaulöcher zeigen, daß die Wannen in dieser Hinsicht für den Zweck der Messungen denkbar günstig waren: Während die eine Seitenwand der Wanne ein Schauloch etwa in Wannenmitte neben dem Einlegevorbau aufweist (Schauloch 1), hat die andere Seitenwand zwei Schaulöcher: eines kurz vor der Schattenwand

Tabelle 2. Wichtige Daten der untersuchten U-Flammenwannen

	Wanne 1	Wanne 2
Schmelzfläche	60 m ²	60 m ²
Längen/Breitenverhältnis	1,47	1,47
Brennerlanzen	2 × 4	2 × 3
Durchsatz	111,7 t Glas/d	146,3 t Glas/d
Spezifische Belastung	1,85 t Glas/(m ² d)	2,42 t Glas/(m ² d)
Brennstoffverbrauch	705 m ³ /h Erdgas H ²)	818 kg Öl/h

²) Erdgas im Normzustand.

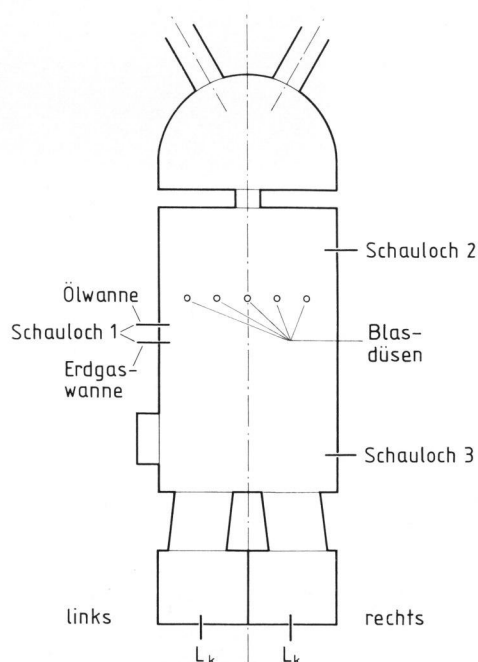


Bild 2. Grundriß der U-Flammenwanne mit Lage der Schaulöcher. L_k: Schauloch in der Prallwand des Kammergewölbes.

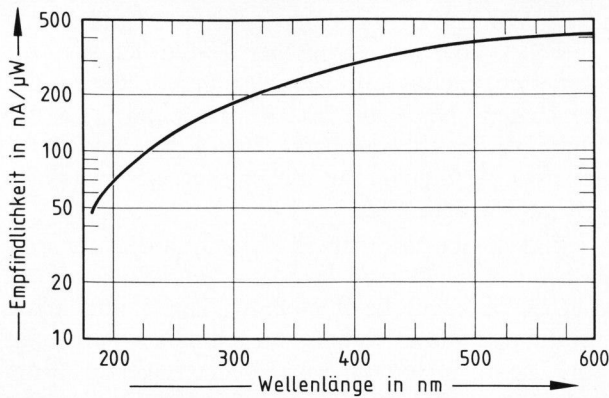


Bild 3. Empfindlichkeitsverteilung der Chalnicon-Röhre.

nen Gaskomponenten und die Temperaturverläufe in einem Bild zusammengefaßt werden können, so stehen, abgesehen vom luftseitigen Kammergewölbe, zusammen mit dem abziehenden Kammergewölbe insgesamt sieben Meßpunkte zur Verfügung. Ähnlich günstige Bedingungen werden an Querbrennerwanen grundsätzlich nicht vorgefunden. Zusätzlicher Nachteil solcher Aggregate ist die Wechselwirkung der Brenner untereinander durch Queraustauschereffekte.

2. Ergebnisse der Untersuchungen

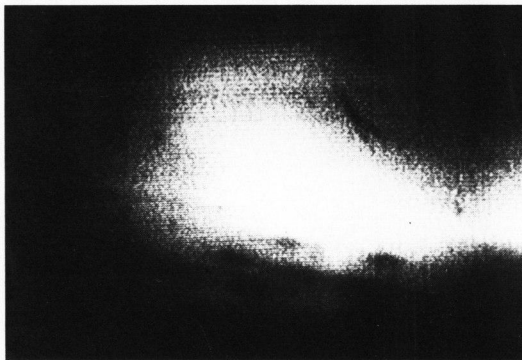
2.1. UV-Beobachtungen

Die Beobachtungen mit dem UV-Periskop wurden am Schauloch 1 neben dem Einlegevorbau mit zwei verschiedenen Blickrichtungen durchgeführt: zum einen in Richtung auf die Brennermäuler in der Stirnwand, zum anderen mit Blickrichtung zur Schattenwand. Bei den Beobachtungen mit Blickrichtung auf das Brennermaul ergaben sich im Sichtbaren die bekannten Bilder der Flammenwurzel, im UV konnte mit der Filterkombination UG 11 mit IR-Sperrfilter, dem Filter SFK 4 und dem UVR-310-Filter ein intensives Strahlen nachgewiesen werden. Die Aufnahmen mit den Filtern UG 11 mit IR-Sperrfilter und SFK 4 waren einander sehr ähnlich. Beobachtet wurde ein intensives Strahlen im UV, außerdem waren noch Einzelheiten der Wanne und der Badoberfläche (Gemenge, Blasdüsen usw.) zu erkennen. Mit dem UVR-310-Filter waren Einzelheiten der Wanne und der Badoberfläche nicht mehr zu erkennen. Es ergab sich ein Bild, das nur die strahlenden Bereiche der Flamme wiedergab. Unbefriedigend waren die Versuche, mit dem UVR-250-Filter die im Bereich der NO-Banden strahlenden Partien der Flamme sichtbar zu machen. Hier reichten die relativ niedrige Stickoxidkonzentration bis zu etwa 1100 ppm (siehe Abschnitt 2.2.) sowie die bei kurzen Wellenlängen erheblich niedrigere Kameraempfindlichkeit nicht zur Erzeugung eines Monitorbildes aus, obwohl in der Literatur die entsprechenden Übergänge als sehr intensiv bezeichnet werden [2]. In Bild 3 ist die spektrale Empfindlichkeit der verwendeten UV-empfindlichen Chalnicon-Röhre wiedergegeben.

Die bis hierher beschriebenen Beobachtungen gelten in gleicher Weise für die Ölflamme wie auch für die Erdgasflamme. Unterschiede zwischen den verschiedenen Brennstoffen ergaben sich dagegen bei den Beobachtungen durch das Schauloch 1 mit Blickrichtung zur Schattenwand. Bild 4a zeigt einen Blick in die erdgasbeheizte Wanne in dieser Beobachtungsposition im sichtbaren Spektralbereich. Auf dem Bild sind rechts noch die Gemengehaufen zu erkennen, außerdem die Blasdüsenreihe und im Hintergrund das Schauloch 2 in der gegenüberliegenden rechten Seitenwand, etwa 1 m von der Schattenwand entfernt. Die Flamme ist auf diesem



a)



b)

Bilder 4a und b. Erdgasbeheizte U-Flammenwanne, a) Blick vom Schauloch 1 auf die gegenüberliegende Seiten- und die Schattenwand, b) UV-Aufnahme zu Bild a.

(Schauloch 2), ein weiteres kurz vor der Stirnwand (Schauloch 3). Außerdem befindet sich jeweils im Kammergewölbe in der Prallwand ein weiteres Schauloch. Durch die drei Schaulöcher im Bereich der Schmelz- und Läuterwanne ergeben sich optimale Möglichkeiten zur Flammenbeobachtung für beide Feuerstellungen. Gleichzeitig erfolgten an diesen Löchern die Messungen der Abgaszusammensetzung und der Temperatur. Nimmt man an, daß sich bei beiden Feuerstellungen die Flammen gleich entwickeln und auch der Ausbrand gleich verläuft, so daß die erhaltenen Konzentrationsverläufe der gemessenen

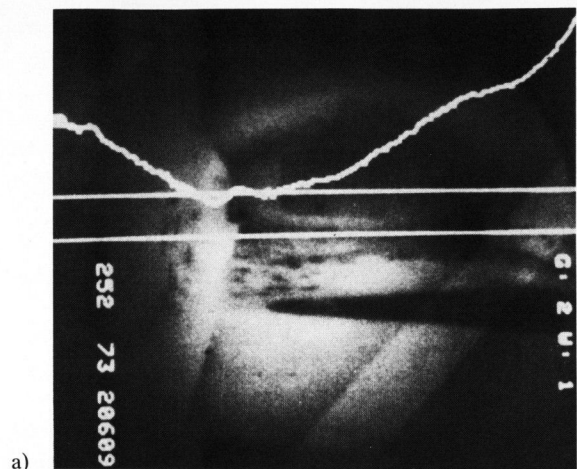
Bild nicht mehr zu erkennen, lediglich in unregelmäßigen Abständen waren sehr blasse, transparente Flammenfetzen bis etwa zu den Blasdüsen zu beobachten.

Bild 4b zeigt die dem Bild 4a entsprechende Aufnahme im UV-Bereich, aufgenommen mit dem 3 mm dicken UG-11-Filter mit IR-Sperrfilter. Das Feuer stand auf der rechten Seite in Richtung der Wannennachse zum Durchlaß hin. Die strahlenden Bereiche erstrecken sich bis zur Schattenwand. Entsprechende Bilder ergaben sich auch bei Einsatz der Filter SFK 4 (CH-Radikale) und UVR-310 (OH-Radikale), wobei auch hier beim UVR-310-Filter keine Einzelheiten der Wanne mehr zu erkennen waren.

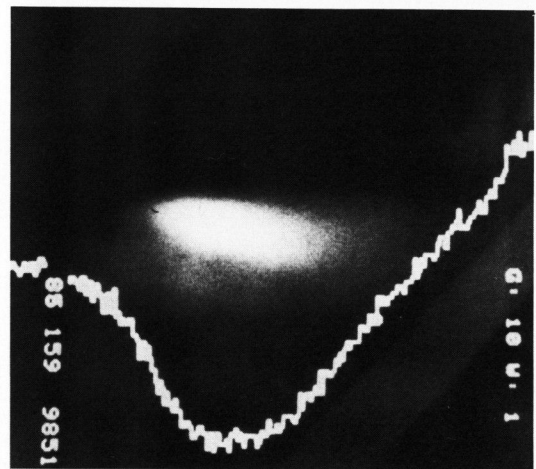
Völlig verschieden von den bei Erdgas beobachteten Erscheinungen waren die an der Schwerölflamme gemachten Beobachtungen. Hier reichten die sichtbaren Bereiche der Flamme bis zur Schattenwand, im UV wurde eine Strahlung in den gleichen Bereichen beobachtet. Auch bei den Aufnahmen vom Schauloch 1 in Richtung Schattenwand konnte mit dem UVR-250-Filter in keinem Fall ein Bild erhalten werden. Die Gründe hierfür wurden bereits genannt: niedrige Konzentration der in diesem Wellenlängenbereich strahlenden Stickoxide, zu niedrige Kameraempfindlichkeit im Vergleich zu größeren Wellenlängen. Die am Schauloch 1 durchgeführten Beobachtungen konnten durch weitere Aufnahmen am Schauloch 2 sinnvoll ergänzt werden. Durch dieses Schauloch war die direkte Beobachtung des Umkehrbereichs der Flamme möglich. Bei der erdgasbeheizten Wanne war auch hier im sichtbaren Bereich keine Flamme zu erkennen, während im UV-Bereich noch kräftige Reaktionen beobachtet werden konnten. Beim schweren Heizöl waren im sichtbaren und im UV-Bereich fast bis zur Schattenwand noch Flammen zu erkennen. Auch im Umkehrbereich gelang es in keinem Fall, mit den Stickoxid-Strahlungsbanden ein Monitorbild zu erzeugen. Die Gründe hierfür waren wiederum zu niedrige Strahlungsintensitäten wegen niedriger Konzentrationen in Verbindung mit der im Vergleich zu größeren Wellenlängen stark verminderten Empfindlichkeit der Chalnicon-Röhre (siehe auch Bild 3).

2.1.1. Weitere Versuche zur Beobachtung der NO-Bildung

Wie bereits in Abschnitt 2.1. erwähnt, war es nicht möglich, im Bereich kurzer Wellenlängen (250 nm) mit Hilfe der NO-NO₂-Strahlungsbanden die NO_x-Bildung bildlich darzustellen, wie dies bei Beobachtung der eigentlichen Verbrennungsreaktionen mit Hilfe der CH- und OH-Radikalstrahlung möglich ist. Das Fehlschlagen dieser Versuche läßt sich durch vergleichsweise niedrige NO_x-Konzentrationen und dementsprechend niedrige Intensitäten im entsprechenden Wellenlängenbereich sowie durch



a)



b)

Bilder 5a und b. Integrierter Intensitätsverlauf über das Monitorbild, a) im sichtbaren Bereich, b) bei 310 nm.

die gegenüber größeren Wellenlängen stark verminderte Empfindlichkeit erklären. Aus diesem Grunde wurden Versuche mit einer numerisch gesteuerten Kamera unternommen, die es erlaubte, über einen vorwählbaren Bildstreifen in einer Art Multiple-Scan-Verfahren die Intensität als Funktion des Ortes zu messen und anschließend auf dem Bildschirm grafisch wiederzugeben. Auf diesem Wege sollte versucht werden, auch niedrige Intensitäten, wie sie hier auftreten, mit der Fernsehkamera nachzuweisen.

Bild 5a gibt als Beispiel ein im sichtbaren Bereich aufgenommenes Monitorbild wieder, dessen Intensitätsverlauf in der beschriebenen Weise aufgenommen wurde. Die Aufnahme wurde an einem dem Unit-Melter ähnlichen Aggregat mit seitlicher Befeuerung und Rauchgasabzug an der Stirnwand gemacht. Der Bildstreifen, in dem die Integration durchgeführt wurde, ist durch die beiden horizontalen Linien markiert. Aus technischen Gründen ist der Intensitätsverlauf auf dem Kopf stehend wiedergegeben. Durch Spiegelung der Kurve an der Waagrechten erhält man den tatsächlichen Verlauf.

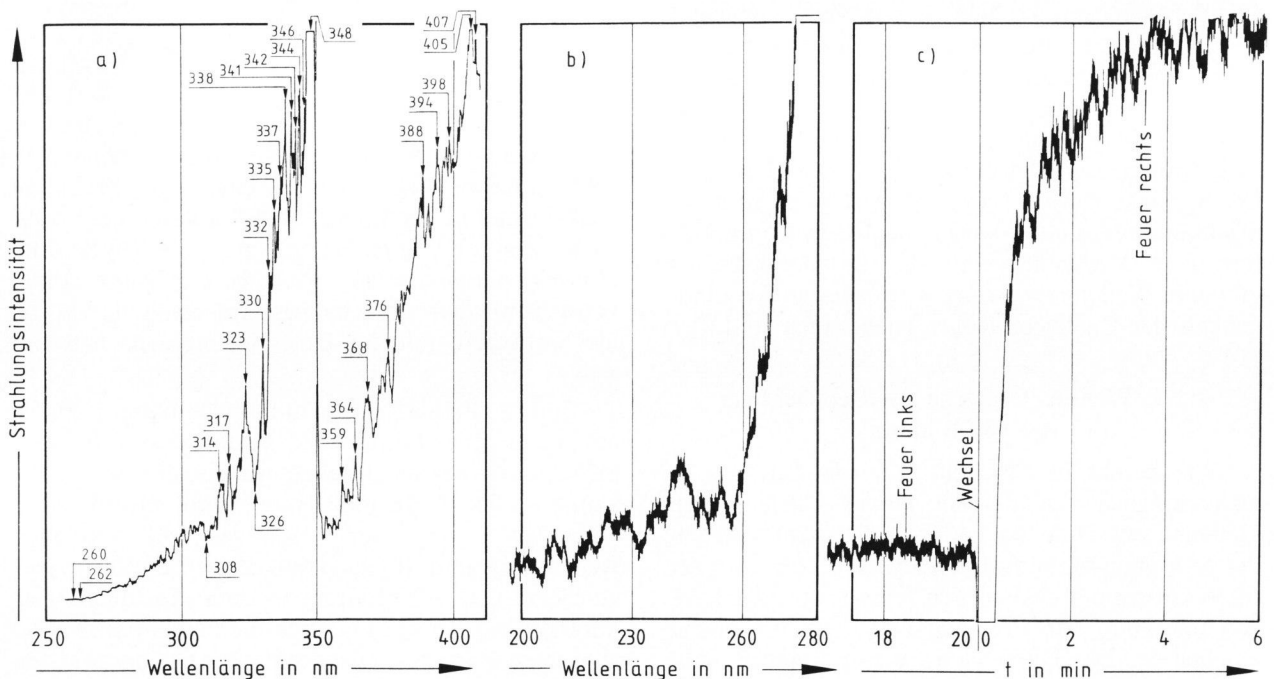
Bild 5b entspricht dem Bild 5a, wurde aber im Bereich der OH-Radikalstrahlung bei 310 nm aufgenommen. Für die Integration wurde in diesem Falle das gesamte Bild zugrundegelegt. Ausgehend vom Brennermaul (links im Bild) beobachtet man einen starken Intensitätsanstieg. Nach einem ausgeprägten Maximum folgt ein Abfall auf relativ niedrige Intensitäten. Auf Grund der Qualitätseinbußen, die beim Abfotografieren vom Bildschirm zwangsläufig in Kauf genommen werden müssen, sind die wirbelartig zum Gewölbe hochziehenden, auf dem normalen Monitorbild noch gut erkennbaren Flammengase hier nicht zu erkennen. Allerdings nimmt die Kurve, die den Intensitätsverlauf beschreibt, im Mittelbereich des Ofenraums (entspricht dem rechten Bildrand) nicht den Wert Null an.

Der Versuch, mit den NO-Strahlungsbanden ein entsprechendes Bild zu erzeugen, schlug jedoch, wie auch die normale Bildwiedergabe in diesem Wellenlängenbereich, fehl. Es zeigte sich, daß mit den handelsüblichen Kamerasystemen hier vorläufig Grenzen erreicht sind. Weitere Versuche in dieser Richtung sind wenig erfolgversprechend und wurden daher nicht unternommen.

Ausgehend von dieser Situation wurden Versuche mit einem Gitterspektralapparat durchgeführt. Zwar geht beim Einsatz eines Spektrometers die Bildinformation verloren; man erhält lediglich die von der Flamme emittierte Strahlungsintensität als Funktion der Wellenlänge. Vorteil dieses Meßverfahrens ist bei Verwendung eines Fotomultipliers

eine wesentlich erhöhte Empfindlichkeit, außerdem können durch Einsatz der Nullpunktunterdrückung auch schwache Emissionslinien bzw. Banden, die im Spektrum enthalten sind, deutlich hervorgehoben werden.

Auf diesem Wege gelang es, an einer regenerativ mit Erdgas befeuerten Querbrennerwanne erste Hinweise auf das Vorhandensein von Emissionsbanden in dem von Gaydon [2] angegebenen Bereich zu erhalten. Bild 6a zeigt das so erhaltene Flammenspektrum im Bereich von 260 bis 408 nm, wobei die kurz vor dem abziehenden Brennermaul von der Flamme emittierte Strahlung erfaßt wurde. Wiedergegeben ist die Fotomultiplierspannung als Funktion der Wellenlänge. Auf einem mit zunehmender Wellenlänge stark ansteigenden Grundpegel erkennt man zahlreiche verschiedene Peaks, deren Zuordnung zu bestimmten Emissionsbanden allerdings nicht immer eindeutig durchgeführt werden konnte. Eine Weiterführung dieser Untersuchungen ist jedoch geplant, um auch in diesem Zusammenhang Klarheit zu schaffen. Bild 6b zeigt das Spektrum der gleichen Flamme im Bereich von 200 bis 260 nm. Hier wurde mit starker Nullpunktunterdrückung und hoher Verstärkung gemessen. Bei 240 nm ist deutlich ein allerdings von starkem Rauschen, das vermutlich durch das Flackern der Flamme verursacht wird, überlagerter, relativ breiter Peak zu erkennen. Nach Gaydon [2] ist in diesem Bereich mit Emissionsbanden, die mit der NO-Bildung verknüpft sind, zu rechnen. Bild 6c zeigt den zeitlichen Verlauf der



Bilder 6a bis c. Flammenspektren a) von 260 bis 408 nm. Intensität in beliebigen Einheiten, bei 350 nm wurde die Empfindlichkeit um eine Zehnerpotenz vermindert; b) von 200 bis 280 nm, aufgenommen mit starker Nullpunktunterdrückung. Intensität in beliebigen Einheiten; c) zeitlicher Intensitätsverlauf bei 240 nm, Nullpunktunterdrückung und Empfindlichkeit wie in Bild b.

Intensität dieses Peaks in der Anfangsphase einer Feuerperiode. Beobachtet wird ein langsamer Anstieg bis auf einen gewissen Maximalwert. Dieser Verlauf entspricht demjenigen, der häufig auch bei der Messung der NO-Konzentration im Abgas festgestellt wird. Auch der über eine Feuerperiode erfolgende Abfall der Konzentration konnte im zeitlichen Intensitätsverlauf dieses Peaks nachgewiesen werden.

Die hier geschilderten ersten an Glasschmelzwannen durchgeführten Spektroskopieversuche zeigten, daß entsprechende weiterführende Untersuchungen zahlreiche Zusatzinformationen zur Flammenbeobachtung mit UV-empfindlichen Fernsehkameras liefern können. Es zeigte sich allerdings auch, daß die im Labormaßstab erhaltenen Ergebnisse [2] nur sehr bedingt auf die Verbrennungsvorgänge in Glasschmelzwannen übertragen werden können.

2.2. Gasanalyse

2.2.1. Erdgasbefeuerung

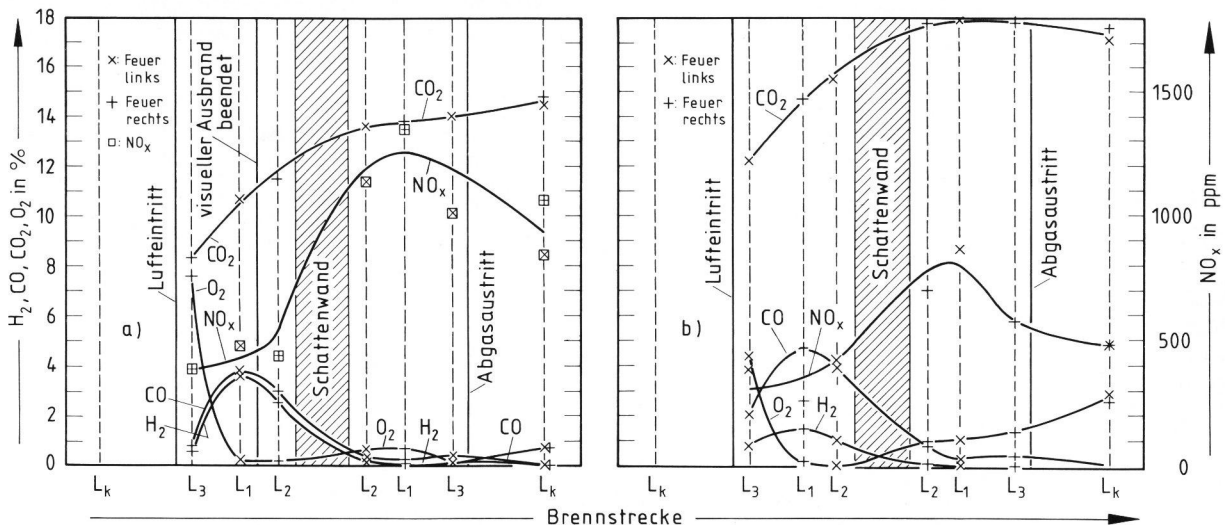
In Bild 7a sind die Konzentrationen von O₂, CO₂, CO, H₂ und NO_x über der Brennstrecke bei Verbrennung von Erdgas aufgetragen. Die verschiedenen Feuerstellungen sind mit verschiedenen Symbolen bezeichnet. Da die hohen CO-Konzentrationen im Ofen außerhalb des Meßbereichs des verwendeten Unor-6B-Geräts lagen, werden die mit dem Orsat-Gerät gemessenen CO-Konzentrationen angegeben. Bei CO₂ und O₂ erfolgte eine Mittelung aus den Werten der Orsat-Messung und der kontinuierlichen Messung, wobei die Werte der kontinuierlichen Messung aus der Mittelung über mehrere Perioden resultieren. Dies gilt sinngemäß auch für die NO_x-Konzentrationen. Die hier angegebenen NO_x-Werte wurden durch Mittelung der mit dem

Chemilumineszenzgerät (Beckman 951) und der mit dem Unor 4 über mehrere Perioden gemessenen Werte erhalten.

Betrachtet man den Verlauf der CO₂-Konzentration, so stellt man bis zum Umkehrbereich eine stetige Zunahme auf der befeuerten Seite fest, danach bleibt die Konzentration auf der abziehenden Seite weitgehend konstant bei etwa 14 %, um dann im Kammerkopf auf der abziehenden Seite auf 14,8 % anzusteigen. Dieser Anstieg zwischen dem letzten Meßpunkt im eigentlichen Feuerraum und dem Kammergewölbe läßt sich durch vom Gemenge abgegebenes CO₂ erklären, das im Kurzschluß abzieht, ohne auf der Feuerseite bei der Messung erfaßt werden zu können. Zu bedenken ist hierbei, daß die Probenahme wegen der begrenzten Sondenlänge in relativ weit außen liegenden Flammenbereichen erfolgte.

Auffallend ist die rapide Abnahme der O₂-Konzentration von 4,5 % in der Flammenwurzel bis auf Werte um 0,2 %. Auf der abziehenden Seite steigt die O₂-Konzentration zunächst wieder an, fällt dann wieder auf sehr niedrige Werte, um dann durch die Einmischung von Falschlufft, die durch die Düsensteine des abziehenden Brenners angesaugt wird, auf 0,8 % im abziehenden Kammergewölbe anzusteigen.

Die Konzentrationen von CO und H₂ zeigen einen über die gesamte Brennstrecke qualitativ fast gleichen Verlauf. Nachdem bereits in der Flammenwurzel jeweils etwa 0,8 % CO bzw. H₂ nachgewiesen werden, steigen die Konzentrationen etwa auf der Hälfte der Strecke bis zur Schattenwand auf einen Maximalwert von 3,8 bzw. 3,6 %. Vor der Schattenwand werden immerhin noch 3,0 bzw. 2,5 % nachgewiesen. Ohne bereits eine Erklärung der Herkunft



Bilder 7a und b. Konzentrationen von CO₂, CO, NO_x und H₂ als Funktion der Brennstrecke a) in der Erdgasflamme, b) in der Schwerölflamme.

dieser brennbaren Bestandteile der Flammengase zu geben, kann festgestellt werden, daß hierdurch im Umkehrbereich der Flamme ein beträchtliches Energieangebot vorliegt. Die hinter dem Umkehrpunkt vorgefundenen niedrigen Werte im Bereich von 0,1 bis 0,2 % lassen erkennen, daß der endgültige Ausbrand im Bereich vor der Schattenwand erfolgt. Die auf der abziehenden Seite noch vorgefundenen Anteile an CO und H₂ repräsentieren nur einen relativ geringen Anteil des gesamten Energieangebots. Ihr Vorhandensein beruht möglicherweise auf Gleichgewichtsreaktionen, z. B. der Wassergasreaktion.

Überraschend ist der vorgefundene Verlauf der NO_x-Konzentration. Bereits in der Flammenwurzel werden 400 ppm vorgefunden, auf der befeuerten Seite wird anschließend nur eine geringfügige Zunahme bis maximal 500 ppm festgestellt. Erst nach dem Verlassen des Umkehrbereichs werden höhere Werte bis zu über 1300 gemessen, im abziehenden Kammerkopf schließlich 850 bis 1060 ppm. Diese NO_x-Konzentrationen entsprechen den üblichen bei erdgasbefeuerten Glasschmelzwannen vorgefundenen Werten. Der Verlauf der NO_x-Konzentration läßt sich folgendermaßen erklären: Der relativ hohe NO_x-Anteil in der Flammenwurzel ist zum größten Teil durch den Brennstoffstrahl von der Abgasseite her eingesaugt. Solange in der Flamme noch oxidierbare Bestandteile (CO, H₂) enthalten sind, ist die NO_x-Neubildung relativ niedrig. Hierdurch bleibt die NO_x-Konzentration bis zum Umkehrbereich der Flamme weitgehend konstant. Möglich ist sogar eine überlagerte NO_x-Dissoziation durch die reduzierenden Bedingungen auf der befeuerten Seite. Im Umkehrpunkt erfolgt durch den endgültigen Ausbrand ein Übergang zu oxidierenden Bedingungen, die die Neubildung von thermischem NO_x schlagartig ansteigen lassen. Die Bildung von thermischem NO_x, die auch von Michelfelder [4] angenommen wird, ist in nennenswertem Umfang nur in oxidierenden Bereichen der Flamme möglich.

2.2.2. Schwerölbefuerung

Bild 7b zeigt die dem Bild 7a entsprechenden Werte bei Befuerung mit Heizöl S.

Die CO₂-Konzentration zeigt qualitativ einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Konzentrationen sind lediglich entsprechend dem Brennstoff Heizöl S um einige Prozent höher. Ohne Berücksichtigung der Gemengegase sind beim Heizöl S etwa 15,7 % CO₂ zu erwarten, beim Erdgas H dagegen nur 12 %. Als wesentlicher Unterschied ist die Abnahme der CO₂-Konzentration im abziehenden Kammerkopf zu vermerken. Ursache wird auch hier die Falschluff sein, die durch die Düsensteine des abziehenden Brenners angesaugt wird. Dabei ist zu erwähnen, daß die ölbeheizte Wanne kurz vor der Löschung stand und die Düsensteine einen wesentlich größeren

Durchmesser als im Neuzustand hatten. Dagegen war die erdgasbeheizte Wanne noch relativ neu, so daß die beschriebenen Alterungserscheinungen und ihre Folgen sich noch nicht so stark bemerkbar machen konnten. Eine Rolle hierbei und bei den im folgenden geschilderten Erscheinungen spielt auch der beim Heizöl S schon wegen des größeren Brennstoffdurchsatzes gegenüber Erdgas erhöhte Strahlimpuls.

Die Sauerstoffkonzentration ist in der Flammenwurzel niedriger als beim Erdgas, nimmt dann aber bereits auf der befeuerten Seite etwas höhere Werte an. Dieses Ergebnis ist im Vergleich zu den bei Erdgasbefuerung erhaltenen Werten etwas überraschend, da in beiden Fällen fast stöchiometrisch, also mit theoretischem Luftbedarf, gefahren wurde. Nicht zu vergessen ist allerdings der Einfluß der Zerstäuberluft bei der Befuerung mit Heizöl S, ebenso aber auch der Primärluftanteil, der bei Erdgasbefuerung durch die selbstansaugenden Gas-Jets der Fa. Körting angesaugt wird. Auch im Übergang Brennstofflanze/Düsenstein kann eine Injektorwirkung auftreten, die bei der ölbefeuerten Wanne wegen der stärkeren Verschleißerscheinungen einen stärkeren Einfluß hatte. Auch auf der abziehenden Seite werden höhere Sauerstoffkonzentrationen vorgefunden. Der im abziehenden Kammerkopf gemessene hohe Sauerstoffanteil (2,8 gegenüber 1,4 % am letzten Meßpunkt im Ofen) wird durch Falschluff verursacht, die durch die Düsensteine auf der abziehenden Seite angesaugt wird. Wie bereits erwähnt, machte sich dieser Einfluß ebenso im Verlauf der CO₂-Konzentration bemerkbar, die im abziehenden Kammerkopf gegenüber dem letzten Meßpunkt im eigentlichen Feuerraum abnimmt.

Die Konzentrationen von H₂ und CO entsprechen in ihrem Verlauf den für die Erdgasbefuerung gefundenen Werten. Einziger Unterschied ist, daß hier auf Grund der anderen Brennstoffzusammensetzung die CO-Konzentrationen etwa dreimal so hoch sind wie die H₂-Konzentrationen, während beim Erdgas etwa gleich große Werte gefunden wurden. Auch beim Schweröl wird eine Abnahme auf sehr niedrige Werte nach Verlassen des Umkehrbereichs beobachtet. In diesem Zusammenhang sei noch einmal darauf hingewiesen, daß bei der Schwerölbefuerung sowohl im sichtbaren Spektralbereich als auch im UV-Bereich Flammen bis hin zur Schattenwand beobachtet wurden.

Auf der befeuerten Seite entspricht der Verlauf der NO_x-Konzentration qualitativ dem bei Erdgasbefuerung gefundenen Verlauf. Auch hier macht sich der Einfluß der durch die Strahlwirkung einge-zogenen Abgase in gleichem Maße bemerkbar. Im Umkehrbereich sowie auf der abziehenden Seite korrespondieren die Konzentrationen von NO_x und O₂ miteinander. Der starke Abfall der NO_x-Konzentration vor dem Austritt der Abgase aus dem Ofen

läßt den Schluß zu, daß hier die Wechselwirkung zwischen befeuerter und abziehender Seite durch den erhöhten Brennstoffdurchsatz noch stärker in Erscheinung tritt als bei dem erdgasbefeuerten Aggregat.

2.3. Ergebnisse der Temperaturmessungen

2.3.1. Erdgasbefuerung

In Bild 8a sind die mit dem Absaugepyrometer bei Erdgasbefuerung gemessenen Flammentemperaturen wiedergegeben. Bereits an der ersten Meßstelle im Flammenraum, also etwa 1 m vor dem Brennermaul, wird mit 1680 °C die höchste Temperatur überhaupt gemessen. Es folgt auf der befeuerten Seite eine relativ gleichmäßige Abnahme bis auf etwa 1590 °C. Nach dem Verlassen des Umkehrbereichs wird ein Temperaturanstieg um etwa 50 K beobachtet, der mit einiger Sicherheit auf die im Umkehrbereich erfolgende Energiefreisetzung zurückzuführen ist. Im weiteren Verlauf ist wiederum eine gleichmäßige Temperaturabnahme zu beobachten. Relativ groß ist die Temperaturabnahme um 200 K auf dem Weg durch die Brennerhülse in den Gewölberaum der abziehenden Kammer.

2.3.2. Schwerölbefuerung

Der Verlauf der Flammentemperatur bei Schwerölbefuerung ist in Bild 8b wiedergegeben. Hier sind einige wesentliche Unterschiede im Vergleich zur Erdgasbefuerung festzustellen. In der Flammenwurzel ist die Temperatur mit 1500 °C wesentlich niedriger als beim Erdgas. Als mögliche Ursache kommt allerdings auch die durch die Düsensteine eintretende Falschluf in Frage. Es folgt ein deutliches Maximum auf etwa der halben Ofenlänge, danach wiederum eine starke Abnahme bis zur Schattenwand. Auch hier wird wiederum eine deutliche Temperaturzunahme nach Verlassen des Umkehrbereichs beobachtet. Auf den ersten Blick überraschend ist das Maximum auf etwa halber Wannenlänge auf der abziehenden

Seite. Hierfür ist vermutlich der Strahlungsaustausch mit der eigentlichen Flamme auf der befeuerten Seite verantwortlich zu machen, der sich bei der Erdgasflamme wegen der schlechteren Strahlungseigenschaften nicht in diesem Maße bemerkbar machen kann. Geringer als beim Erdgas ist die Temperaturabnahme auf dem Weg durch die Brennerhülse in die abziehende Kammer. Die Ursache hierfür wird in den größeren Volumenströmen, die während der Messung bei der schwerölbefeuerten Wanne vorliegen, zu suchen sein.

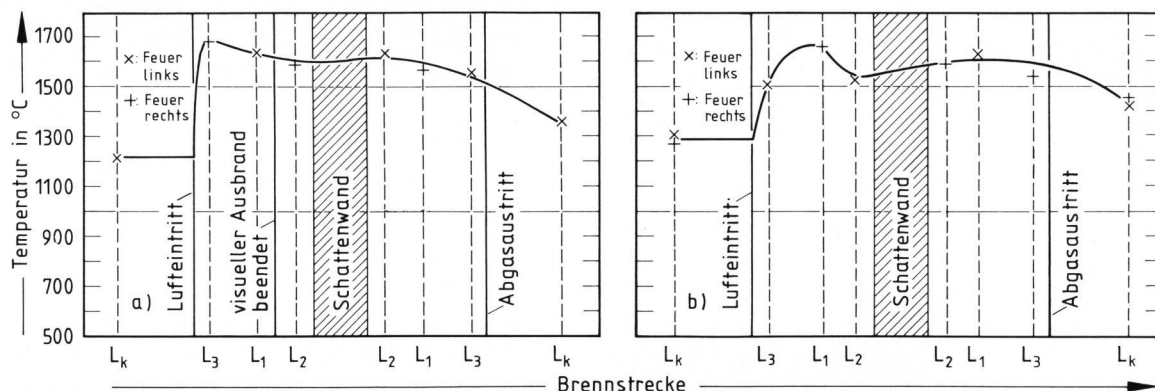
3. Diskussion

Die in den Bildern 7a und b wiedergegebenen Konzentrationsverläufe von H₂ und CO lassen darauf schließen, daß auf der befeuerten Seite der U-Flammenwanne bis zur Schattenwand noch erhebliche Mengen an chemischer Energie in den Flammgasen zur Verfügung stehen. In Bild 9 ist aus den H₂- und CO-Konzentrationen das Energieangebot über die Brennstrecke, bezogen auf die gesamte angebotene Energie, die aus dem Heizwert des jeweiligen Brennstoffs ermittelt werden kann, dargestellt.

Auf den Kurvenverlauf im Bereich der Flammenwurzel, in dem die CO- und H₂-Konzentrationen noch relativ gering sind, soll hier nicht näher eingegangen werden. Sowohl bei der Erdgas- als auch bei der Ölflamme sind die Zersetzungs- und Dissoziationsreaktionen nur teilweise abgelaufen.

Beim molekularen Wasserstoff kommt hinzu, daß es sich um ein Rekombinationsprodukt handelt. Betrachtet man die Konzentrationen vor der Schattenwand, so erkennt man, daß hier allein durch CO und H₂ noch erhebliche Anteile der mit dem Brennstoff eingebrachten Energie vorliegen. Der starke Abfall im Umkehrbereich zeigt, daß an dieser Stelle durch die kräftige Vermischung der endgültige Ausbrand erfolgt. Diese Aussagen gelten in ähnlicher Weise für Erdgas und schweres Heizöl.

Hiermit konnte gezeigt werden, daß in den nur im UV leuchtenden Partien der Erdgasflamme noch ein



Bilder 8a und b. Temperaturverlauf a) in der Erdgasflamme, b) in der Schwerölflamme.

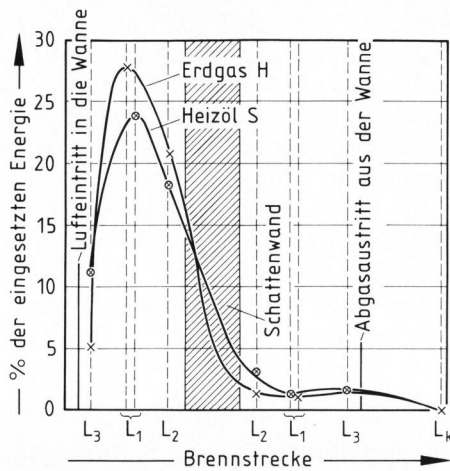


Bild 9. In Form von CO und H₂ in den Flammgasen enthaltene Energie, bezogen auf den Heizwert des Brennstoffs.

erheblicher Anteil der eingebrachten Energie freigesetzt wird. Bild 9 deutet darauf hin, daß beim schweren Heizöl der Ausbrand sogar etwas schneller abläuft als beim Erdgas, obwohl bei der Ölflamme bis hin zur Schattenwand auch im sichtbaren Spektralbereich ein kräftiges Leuchten beobachtet wurde.

Das unterschiedliche Verhalten der Öl- und Erdgasflamme kann plausibel auf folgende Weise erklärt werden:

Während bei der Ölflamme auf Grund der Rußbildung die Wärme gut an das Glasbad und die Ofenwände abgestrahlt wird, ist die Strahlungsintensität der Erdgasflamme wesentlich geringer. Dies schlägt sich in den gemessenen Temperaturverläufen nieder. Die Flammentemperaturen im Umkehrbereich sind beim Erdgas um 50 bis 70 K höher als beim Heizöl S. Im übrigen stützt der Temperaturanstieg im Umkehrbereich die Richtigkeit der Annahme, daß hier noch erhebliche Energiemengen freigesetzt werden.

Die höhere Temperatur der Erdgasflamme begünstigt den Ablauf endothermer Dissoziations- und Rekombinationsvorgänge, so daß laufend neues CO und H₂ gebildet werden. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen findet man in einer Arbeit von Cremer [5].

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß beim Heizöl S der Brennstoffdurchsatz, auf den Heizwert bezogen, um etwa 25 bis 30 % höher war. Trotzdem deutet alles darauf hin, daß der Ausbrand schneller abläuft als beim Erdgas.

Der beschriebene verschleppte Ausbrand konnte bereits an zahlreichen erdgasbeheizten Wannen beobachtet werden. Es zeigt sich deutlich, daß beim Erdgas brennerseitig für ein gutes Mischungsverhalten gesorgt werden muß. An rekuperativ beheizten Wannen, die mit stark vormischenden Brennern ausgestattet waren, wurden teilweise auch im UV

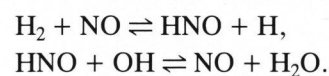
keine sichtbaren Reaktionen mehr beobachtet. Es zeigt sich also, daß durchaus Möglichkeiten bestehen, durch entsprechende Brennerkonstruktionen die verschleppten Reaktionen, die in vielen Fällen eine erhebliche Gefährdung des Feuerfestmaterials darstellen und das Betriebsverhalten der Anlagen ungünstig beeinflussen, in den Griff zu bekommen.

Abschließend soll noch kurz der an beiden U-Flammenwannen vorgefundene NO_x-Konzentrationsverlauf besprochen werden. Bereits in Abschnitt 2.2.1. wurde auf den ungewöhnlichen Verlauf der NO_x-Konzentrationen mit starkem, stufenartigen Anstieg im Umkehrbereich hingewiesen.

In bisher veröffentlichten Arbeiten [4] werden die gesamten bei der Erdgasverbrennung erzeugten Stickoxide als thermisches NO_x betrachtet, wogegen bei der Verbrennung von Heizöl bei niedrigen Luftvorwärmtemperaturen die Brennstoff-NO-Bildung überwiegt. Letzteres trifft im vorliegenden Fall auf Grund der hohen Luftvorwärmung nicht unbedingt zu. Auch bei der Schwerölbefuerung muß davon ausgegangen werden, daß zumindest der größte Teil der Stickoxide als thermisches NO_x gebildet wird. Der in beiden Fällen vorgefundene starke Anstieg im Bereich der Schattenwand führt zu dem Schluß, daß auch andere Mechanismen eine Rolle spielen müssen. Überraschend ist zunächst, daß der starke Anstieg trotz relativ niedriger Sauerstoffkonzentrationen auftritt.

Es ist möglich, daß im Umkehrbereich die NO_x-Bildung durch das Vorhandensein von atomarem Sauerstoff, der als Zwischenprodukt der gesamten Verbrennungsreaktionen anfällt, begünstigt wird. Im Bereich der Flammenwurzel tritt zwar auch atomarer Sauerstoff auf, wird jedoch wegen des höheren Brennstoffangebots für die eigentlichen Verbrennungsreaktionen verbraucht. Im Umkehrbereich ist das Brennstoffangebot niedriger, so daß hier durch die Anwesenheit von atomarem Sauerstoff und durch die intensive Durchmischung die NO_x-Bildung zunimmt.

Der Unterschied in der NO_x-Konzentration zwischen schwerem Heizöl und Erdgas kann zum Teil durch die beim Erdgas höheren Temperaturen (siehe Bilder 8a und b) begründet werden. Nicht auszuschließen ist jedoch der Einfluß von HNO-Radikalen, die nach folgendem Mechanismus in die Reaktionen eingreifen können [5]:



Diese Reaktionen beziehen den im Brennstoff enthaltenen Wasserstoff ein. Es ist denkbar, daß bei der Verbrennung von Erdgas, das einen höheren Wasserstoffanteil hat, hierüber die Stickoxidbildung begünstigt wird, was den tatsächlich beobachteten Ergebnissen entspricht.

4. Zusammenfassung

An schweröl- und erdgasbeheizten U-Flammenwannen wurden Flammenbeobachtungen im UV-Bereich bei verschiedenen Wellenlängen mit begleitenden Messungen der Zusammensetzung und Temperatur der Gase im Ofenraum durchgeführt. Die Messungen lassen die folgenden Schlüsse zu:

- a) Erdgas H und Heizöl S zeigen ein grundsätzlich ähnliches Ausbrandverhalten.
- b) Die im UV-Bereich strahlenden Partien der Erdgasflammen enthalten noch erhebliche Mengen an chemisch gebundener Energie in Form von CO und H₂. Das Strahlungsverhalten der Erdgasflamme, das auf den niedrigen Rußanteil zurückzuführen ist, begünstigt endotherme Dissoziationsprozesse in der Flamme, die eine fortlaufende Neubildung brennbarer Bestandteile zur Folge haben und so zu einem verschleppten Ausbrand führen. Dieser verschleppte Ausbrand kann über die Beobachtung der Strahlungsbanden von CH und OH zuverlässig nachgewiesen werden.
- c) Eine Beobachtung der NO- bzw. NO_x-Bildung ist

mit UV-empfindlichen Kameras derzeit nicht möglich. Erste flammenspektroskopische Beobachtungen an Glasschmelzöfen wurden durchgeführt. Diese Messungen lassen den Schluß zu, daß die im Labormaßstab an Flammen erhaltenen Ergebnisse nur bedingt auf technische Feuerungen, insbesondere auf die in der Glasindustrie vorgefundenen heißen Brennrecken, übertragen werden können. Mit Hilfe spektroskopischer Methoden ist am ehesten ein Nachweis der mit der NO_x-Bildung verbundenen Radikalstrahlung zu erwarten.

d) Hinsichtlich der NO_x-Bildung lassen die Messungen den Schluß zu, daß die thermische NO_x-Bildung stark von der lokalen Gaszusammensetzung abhängt. Solange reduzierende Bedingungen vorliegen, wird die Neubildung stark gehemmt. Erst in den oxidierenden Bereichen steigt die NO_x-Bildung sprunghaft an.

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, für die finanzielle Unterstützung und den Glashütten, bei denen die Messungen durchgeführt wurden.

5. Literatur

- [1] Voss, H.-J. und Mergler, K. W.: Visuelle Beobachtung nichtleuchtender Flammen in heißen Ofenräumen im UV-Bereich. Glastechn. Ber. **51** (1978) S. 96–103.
- [2] Gaydon, A. G.: The spectroscopy of flames. London: Chapman and Hall 1974.
- [3] Kircher, U.: Staub- und Schadgasemissionen von Glasschmelzwannen. Glastechn. Ber. **51** (1978) S. 139–146.
- [4] Michelfelder, S.: Prozeßtechnische Maßnahmen zur Minderung der Stickstoffoxidemission von Feuerungen. Glastechn. Ber. **51** (1978) S. 167–175.
- [5] Cremer, H.: Zur Reaktionskinetik der Methan-Oxidation. Chem.-Ing.-Tech. **44** (1972) S. 8–15.