

„Grünes Spaltgas als Brenngas zur Ziegelherstellung“

Kurztitel: Spaltgas

Laufzeit: 01.07.2021 bis 30.09.2024

Förderkennzeichen: 01LJ2008A-D

Abschlussbericht

- Teil I: Kurzbericht
- Teil II: Eingehende Darstellung



**Finanziert von der
Europäischen Union**
NextGenerationEU

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung und der EU unter den Förderkennzeichen 01LJ2008A-D gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Koordination: JUWÖ POROTON-WERKE Ernst Jungk Sohn GmbH

Ziegelhüttenstraße 40, D-55597 Wöllstein

Dipl.-Kfm. Univ. Stefan Jungk (Geschäftsführer)

jungk@juwoe.de +49 6703 910-114

Projektpartner:

whs Gesellschaft für Energietechnik GmbH, Hauptstraße 25 64390 Erzhausen

Dr.-Ing. Gerhard Wannemacher (Geschäftsführer)

g.wannemacher@whs-energie.de +49 6150 990-134

IBS Industrie-Brenner-Systeme GmbH, Delsterner Straße 100a 58091 Hagen

Dipl.-Ing. Ernst Keim (Leiter Entwicklung)

e.keim@ibs-brenner.de +49 2331 34840177

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eingetragener Verein:

Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM

Carl-Zeiss-Str. 18-20, 55129 Mainz

Dr. Gunther Kolb (Bereichsleiter)

gunther.kolb@imm.fraunhofer.de +49 6131 990-341

Fraunhofer-Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik ITWM

Fraunhofer-Platz 1, 67663 Kaiserslautern

Dr. Christian Leithäuser (stellvertretender Abteilungsleiter)

christian.leithaeuser@itwm.fraunhofer.de +49 631 31600-4411

1. Kurzbericht

1.1 Ursprüngliche Aufgabenstellung sowie wissenschaftlichen und technischen Stand zu Beginn

Ammoniak spielt in der Industrie fast ausschließlich als Ausgangsstoff für Düngemittel und Chemikalien eine Rolle und seine Nutzung als Energieträger stellt eine bisher wenig beachtete Route einer künftigen Energiewende dar. Im Bereich der Energietechnik ist Ammoniak zurzeit lediglich als umweltfreundliches Kühlmittel von Kälteanlagen im Einsatz. Die Idee der Verwendung von grünem, d.h. elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff zur Erzeugung von grünem Ammoniak ist erst in letzter Zeit im Zuge der CO₂-Diskussion und der Zwischenspeicherung von Überschussstrom aufgekommen.

Auch die Invertierung des Haber-Bosch-Prozesses zum Zwecke eines Wasserstofftransports wurde bisher industriell kaum adressiert. Für diese Reaktion wurde durch den Kooperationspartner whs bereits ein Spaltreaktor patentiert.

In der Keramikindustrie, die zusammen mit der Zement- und Baustoffindustrie für weltweit etwa 3 % der CO₂-Emissionen verantwortlich ist, wurde Wasserstoff als Alternative zu Methan als Brennstoff bereits getestet. Es stellte sich heraus, dass mit reinem Wasserstoff keine befriedigenden Ergebnisse hinsichtlich der Qualität der Ziegelsteine zu erreichen waren.

Bis zum heutigen Zeitpunkt wird hauptsächlich Erdgas als Energieträger für die Befuerung eingesetzt, weil kein klimaneutrales Ersatzgas verfügbar ist. Mit dem grünen Spaltgas, verbunden mit seinem einheitlichen und steuerbarem Spaltungsgrad, eröffnen sich hier neue Perspektiven. Ammoniak-Wasserstoff-Gemische werden in zahlreichen neueren Publikationen als potentielle Brenngase adressiert. Insbesondere wurde untersucht, wie sich die NO_x-Emissionen durch den Wasserstoffanteil minimieren lassen.

1.2 Ablauf des Vorhabens

Das grüne Spaltgas, d.h. die Mischung aus H₂, NH₃ und N₂, ist im Vorhaben zum Brennen von Ziegeln verwendet worden. Im Rahmen des dem Antrag zugrundeliegenden Konzeptes wird aus Elektrolyse-Wasserstoff durch den Haber-Bosch-Prozess grünes Ammoniak bereitgestellt, transportiert und zwischengelagert. Anschließend wird der Wasserstoff am Einsatzort mittels eines Spaltreaktors zusammen mit Stickstoff wieder freigesetzt und in innovativen, neu entwickelten Brennern verbrannt. Da zum Zeitpunkt der Versuche und der Durchführung noch kein grünes Ammoniak zur Verfügung stand wurde auf grauen Ammoniak zurückgegriffen. Eine abschließende Bewertung wird stattfinden können, sobald grüner Ammoniak in ausreichenden Mengen zur Verfügung steht.

Zur Optimierung des Brennprozesses wurde der gesamte Vorgang vor Beginn der praktischen Tests am Computer modelliert. Die hieraus gewonnenen Daten wurden hauptsächlich zur Festlegung der Brennerleistung und der Positionierung der Ziegel zur optimalen Temperaturverteilung genutzt.

Die Spaltung des Ammoniaks im Reaktor und die Verbrennung des Gases an einem Versuchsofen wurde getestet. Die so hergestellten Ziegel wurden geprüft. Spaltgasgeeignete Brennersystem waren

zu entwickeln und zu testen. Da bei der Verbrennung Ammoniak Stickoxide entstehen können, wurden hierzu Untersuchungen und Betrachtungen angestellt. Zusätzlich wird eine Abgasreinigung modelliert. Dieses Modell wird mit Daten aus der Produktion von JUWÖ erstellt. So soll eine möglichst praxisnahe Lösung aufgezeigt werden.

Abschließend wird als Teil des Projektes die Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit eines Brennvorgangs mit Spaltgas betrachtet. Hierzu wird ein Vergleich zu einem konventionellen, erdgas-befeuerten Prozess hergestellt.

1.3 Wesentlichen Ergebnisse

- Entwicklung und Testung eines Brenners zur Verbrennung von Spaltgas (IBS)
- Entwicklung und Testung eines Pilotbrennofens (IMM, JUWÖ)
- Brennen von Ziegelsteinen (IMM, WHS)
- Optimierung der Ziegelumströmung im Pilotbrennofen durch Modellierung des Prozesses (ITWM, JUWÖ)
- Aufbau einer für den Spaltgasbetrieb geeigneten, sicherheitsgerichteten Testumgebung (IMM, WHS)
- CAD-Modellierung des Pilotbrennofens (ITWM, JUWÖ)
- Entwicklung und Evaluierung eines strömungstechnischen und wärmetechnischen Modells für die Fluidik und Thermodynamik im Pilotbrennofen (ITWM)
- experimentelle Untersuchung der Spaltgasverbrennung und dem Beheizen des Pilotbrennofens (IMM, WHS)
- Vergleich der Eigenschaften von mit Spaltgas gebrannten Ziegelsteinen und konventionell hergestellten Ziegeln (JUWÖ)
- Entwicklung und Evaluierung prozesstechnischer Modelle für die gesamte Prozesskette der Ammoniakspaltung und Spaltgasverbrennung (IMM, JUWÖ)
- Betrachtungen zur Abgasnachbehandlung (IMM, JUWÖ)
- Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit und Ökobilanz des Spaltgaseinsatzes beim Ziegelbrennen (IMM, JUWÖ)

2 Eingehende Darstellung

2.1 Bezugnahme auf die Arbeitspakete des Förderantrages

AP 1 Erstellung von Laborreaktoren für die Ammoniakspaltung und (katalytische) Verbrennung; Überführung in einen kleinen Versuchsofen (Aufzeigen der Praktikabilität); anfängliche Versuche sollen mit aus Gasflaschen erzeugten $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2$ -Gemischen erfolgen; die Entwicklung eines Spaltreaktors erfolgt parallel.

Es wurde sehr früh festgestellt, dass die Entwicklung von Laborbrenner und -ofen keine nennenswerten Ergebnisse liefern wird. Es kamen alle Projektpartner überein, direkt mit der Entwicklung von Brennanlagen im Pilotmaßstab fortzufahren. Auch die Modellierungen des Fraunhofer Instituts IMM wurden bereits für größere Brenner und Ofen durchgeführt. Dies führt zu einer weitgehend gemeinsamen bzw. übergreifenden Bearbeitung der AP1 und AP2.

2.1 Verfahrenstechnisches Modell (Brennerentwicklung, Simulation)

Entwicklung eines Brenners

Die Entwicklung eines Brenners zur Verbrennung von Wasserstoff-, Ammoniak- und Stickstoffgemischen erfolgte bei der Firma IBS. Ziel des Arbeitspaktes war es einen Brenner inklusive Infrastruktur zu entwickeln.

Bei dem hier entwickelten System wird die Verbrennungsluft in zwei Stoffströme aufgeteilt. Der erste Stoffstrom, die sogenannte Primärluft, tritt über die Stauscheibe von hinten über genau definierte und positionierte Öffnungen in die Brennkammer ein. Dort vermischt sie sich mit dem Brennstoff, der zentral zugeführt wird. Ein Teil des Brennstoffes wird dabei parallel zur Verbrennungsluft eingedüst, ein anderer Teil wird radial zu dem Luftstrom eingebracht. Der restliche Anteil der Verbrennungsluft, die Sekundärluft, strömt durch einen von dem Brennerrohr und der Brennkammer gebildeten Ringspalt in den Ofen und wird der aus der Brennkammer austretenden teilreagierten Primärflamme zugeführt. Die Aufteilung zwischen Primär- und Sekundärluft ist dabei so gewählt, dass sich ein möglichst niedriges Emissionsniveau einstellt. Die Zündung der Primärflamme erfolgt mittels Hochspannungsfunken und die primäre Reaktion startet innerhalb der Brennkammer. Der aus der Brennkammer austretenden Primärflamme wird die zur vollständigen Verbrennung notwendige Sekundärluft zugeführt und zugleich ist der Austritt der Brennkammer so dimensioniert und geometrisch gestaltet, dass ein möglichst großer Anteil an im Ofenraum befindlichem inerten Abgas in die Reaktionszone transportiert wird. Diese externe Abgasrezirkulation bewirkt, aufgrund der Verringerung der lokalen Verbrennungstemperaturen und Vermeidung von lokal hohen Sauerstoffkonzentrationen, eine Reduktion der Bildung von dem thermischem NO_x nach dem Zeldovich-Mechanismus.

Die Beimischung von Ammoniak führt wie zu erwarten, zu einer erheblichen Steigerung der NO_x -Bildung. Diese wird, nach jetzigem technischem Stand, immer Sekundärmaßnahmen zur Entstickung der Abgase erfordern.

Der entwickelte Brenner ist in der Lage den Verbrennungsablauf so zu gestalten, dass die in der Praxis aus dem NH_3 gebildete Menge NO_x , deutlich niedriger, gegenüber der theoretisch aus dem im Brennstoff vorhandenen Stickstoff möglichen, ist.

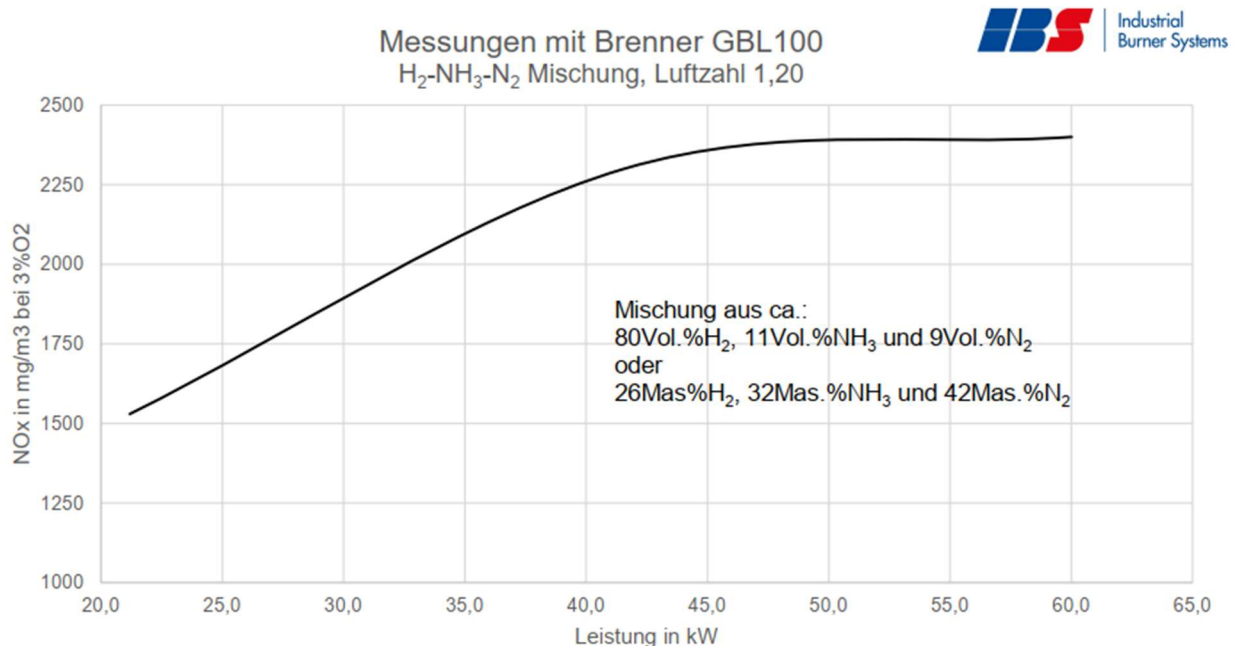


Abbildung 1, Abhängigkeit der NO_x -Konzentration von der Leistung des Brenners

Betrachtet man die die Abhängigkeit der NO_x -Bildung über die Brennerleistung, so kann man eine Zunahme der Emissionen mit steigender Leistung feststellen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Zunahme der Rezirkulation von Abgas in die Verbrennungszone mit der Leistung hier nicht den entscheidenden Einfluss hat, was aufgrund des anderen Bildungspfades zu erwarten ist. Mit den zwei aufgebauten Brennergrößen konnte in dem Leistungsbereich von 20-100kW eine zuverlässige und sichere Verbrennung des Spaltgases umgesetzt werden. Die entwickelten Brenner entsprechen dabei den Anforderungen eines Industriebrenners. Einer der entwickelten Brenner wurde für Tests am Pilotofen an das Fraunhofer Institut IMM und später an WHS übergeben.

Simulation

Für die strömungs- und wärmetechnischen Berechnungen der Laborbrennkammer wurde ein Modell entwickelt, das die relevanten Bilanzgleichungen für Strömung, Strahlung und Wärmetransport numerisch mit ANSYS Fluent löst und visualisiert. Zusätzlich wurde ein Ziegelmodell erstellt und in das Gesamtmodell integriert, um unter anderem die lokalen Expansionsraten der Ziegel zu berechnen. Das Modell wurde in enger Abstimmung mit JUWÖ entwickelt, die die Erstellung mit Erfahrungen aus der Praxis unterstützten.

Mit dem Modell ist es möglich, ausgehend

- von der Geometrie des Ofenraumes sowie dem konstruktiven Aufbau der Ofenwände,
- von der Gestaltung sowie stofflichen Zusammensetzung des Modellziegels und

- von der Brennerleistung

Folgendes örtlich und zeitlich aufgelöst zu berechnen:

- Verteilung von Strömungsgeschwindigkeit sowie Stromlinienverlauf
- Temperaturen im/am Modellziegel
- Temperaturen in der Ofenatmosphäre
- Temperaturen der Ofenwand
- Energiebilanz
- Ziegeldurchströmung
- Expansionsrate des Ziegels.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das Ergebnis einer solchen Modellrechnung. Dargestellt sind die Heißgasströmung durch die Brennkammer, die Temperatur der Ziegel sowie der zeitliche Verlauf der Expansionsraten innerhalb der Ziegel.

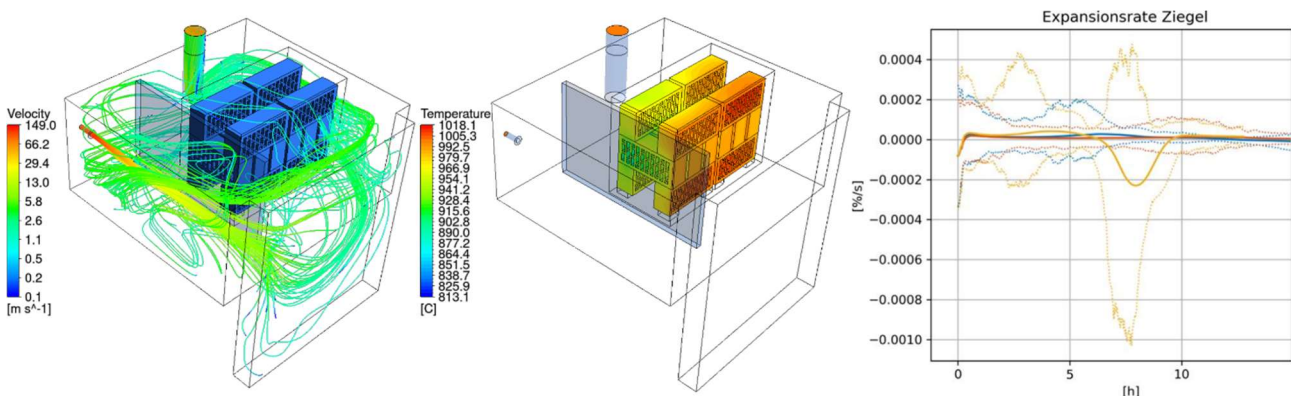


Abbildung 2, Modellierung von Strömungsverlauf, Temperaturverteilung und der Expansionsrate

Ausgangspunkt für die Modellrechnungen war eine Brennerleistung von 5 kW in einem Ofenraum von 580 Litern. Bei den ersten Modellrechnungen zeigte sich, dass die Brennerleistung auf 7,5 kW erhöht werden und der Innenraum des Laborofens auf 250 Liter verkleinert werden muss. Damit ergibt sich ein Optimum bzgl. erforderlicher Brennerleistung und den Wärmeverlusten des Ofens. Dies auch im Hinblick auf die Minderung des Verbrauchs an Brenngasgemisch (Bereitstellung aus Druckflaschen).

Mit diesem Simulationswerkzeug kann der Brennprozess unter unterschiedlichen Prozessbedingungen und geometrischen Anordnungen modelliert werden. Zahlreiche Parameterstudien wurden durchgeführt, um die Prozess- und Geometrieparameter zu optimieren und den Aufwand für Versuche zu reduzieren.

2.2 Bau des Labor-Versuchsbrennofens (Brennkammer mit Brenner)

Der am Fraunhofer IMM gemeinsam mit dem Projektverbund entwickelte Versuchsbrennofen entspricht dem Pilotbrennofen gemäß Projektbeantragung in AP 2. Die ursprünglich vorgesehene Kleinstbrennkammer in AP 1 hätte zum Projektfortschritt keinen sachlichen/inhaltlichen Beitrag leisten können. Dies ist keine Projektabweichung, sondern resultiert aus dem fortlaufenden Erkenntnisgewinn während der Projektbearbeitung. Die Entwicklung eines Kleinstbrennofens hätte die Entwicklung von Kleinstbrennern erfordert, was nicht Ziel des Projektes war. Kleine Brennöfen mit ca. 500 l mit entsprechender feuerfester und beständiger Auskleidung sind Stand der Technik, die Modifikation eines solchen Ofens ist einfacher umsetzbar bzw. zu realisieren. Derartige Öfen sind erprobte Konstruktionen und bei den erforderlichen Prozessbedingungen sicher betreibbar, insbesondere auch im Hinblick auf die feuerfest geeignete bauliche Ausführung. Die Maßstabsübertragung auf der Grundlage der strömungs- und wärmetechnischen Ähnlichkeitskennzahlen im Zusammenhang mit den geometrischen Ähnlichkeiten wäre mit einem Kleinstofen nicht zu realisieren. Die Betrachtung eines kleintechnischen Brennprozesses ist aus dieser Sicht der technisch bessere Weg. In einem entsprechend groß ausgelegten Pilotofen ist das Verhältnis der Wärmeverluste zum Wärmeeintrag deutlich geringer. Ziegel aus der laufenden Produktion sind für Versuche einsetzbar. Verfügbare Industriebrenner sind an die Anforderungen des Pilotbrennprozesses deutlich einfacher anzupassen. Insgesamt hat sich gezeigt, dass die Betrachtung eines kleintechnischen Brennprozesses den Projekttinhalt wesentlich besser abbilden würde.

2.3 Betrieb des Versuchsofens/Pilotofens (Brennversuche)

Alle Brennversuche wurden im Pilotbrennofen durchgeführt.

2.4 Tests der gebrannten Mauerziegelsteine; Emissionsmessungen; Ermittlung Handlungsbedarf für Abgasentsorgungsmodul für Pilotreaktor (Konzeptionierung für AP2)

Alle getesteten Ziegel wurden bereits im Pilotbrennofen gebrannt.

AP 2 Hochskalieren des Brennprozesses auf Pilotniveau

2.5 Verfahrenstechnisches Modell (Spaltgasreaktor, Brennerentwicklung; Pilot-Brennofen)

Da während der Modellierung des Brennvorgangs bereits ein größerer Ofen geplant wurde und aufgrund dieser Erkenntnisse die Anschaffung eines Versuchsofens übersprungen wurde sind die Anpassungen an den Modellierungen rein evolutionärer Natur. Das Modell wurde während des gesamten Prozesses ständig verbessert und durch Erkenntnisse aus den Versuchen erweitert.

2.6 Bau eines Pilotbrennofens

Wie in AP 1.2. bereits erwähnt, wurde auf den Bau eines Laborofens verzichtet. Für den Bau eines Pilotofens wurde ein handelsüblicher Brennofen der Firma Padeltherm beschafft. Dieser hat mit einer Brennkammer mit den Abmessungen 0,54 m auf 0,825 m auf 0,9m und einem Volumen von 450 l genügend Volumen um ca. 20 Kleinformate oder 5-6 Großformate gleichzeitig zu brennen. Ein Brenneranschluss ist am Ofen bereits vorhanden. Die Ansteuerung und Überwachung des Brenners erfolgt über einen handelsüblichen Feuerungsautomaten und eines darauf abgestimmten UV-Detektors. Damit ist schon in diesem Entwicklungsschritt die Normkonformität der Brenneransteuerung und -überwachung gegeben. Der Brennofen kann eine maximale Temperatur bis 1400 °C unterstützen. Der Ofen wurde anfänglich am IMM mit dem Brenner und einer Einspeisung aus Gasflaschen (ohne Cracker) getestet bevor er zu WHS in Gernsheim transportiert wurde. Dort wurde der Ammoniakcracker direkt an den Ofen angeschlossen. Alle Folgenden Brennversuche fanden bei WHS statt.

2.7 Inbetriebnahme des Pilotbrennofens (Freigabe)

Der Pilotbrennofen wurde mit einem von IBS zur Verfügung gestellten Brenner ausgestattet. Der Brenner war nur für kleine Flammenleistungen ausgelegt und wurde daher mit einer Feuerungswärmeleistung von 20 kW betrieben. Der Pilotbrennofen könnte mit einem Propangas-Brenner bis zu 80 kW betrieben werden. Wegen der relativ geringen Brennerleistung hat die Aufheizprozedur einen längeren Zeitraum erfordert. Die erforderlichen Endtemperaturen wurden aber dennoch ohne Probleme erreicht. Zur Bereitstellung des Spaltgases wurde der 200-kW-Cracker verwendet. Die Leistung des Crackers wurde demzufolge auf ca. 10 % der maximalen Leistung gedrosselt. Die Feuerungswärmeleistung resultierte zu ca. 90 % aus Wasserstoff und 10 % aus Ammoniak. Diese Zusammensetzung wurde gewählt, da wie bereits dargestellt ein zu geringer Ammoniak-Schlupf zu einer gewissen Verminderung des Wirkungsgrades des Crackers führt und eine besondere Reinheit des Wasserstoffs in der vorgesehenen Anwendung nicht erforderlich ist.



Abbildung 3, Links: Blick auf den Brenner mit Spaltgasflamme; Rechts: Blick in den Ofen im Betrieb mit rotglühenden Ziegeln

Die Temperaturüberwachung innerhalb des Ofens erfolgte durch Thermoelemente. Verwendet wurden bis zu 15 Thermoelemente, die an verschiedenen Stellen im Ofen verteilt wurden. Gemessen wurde sowohl im freien Gasraum zwischen bzw. oberhalb oder unterhalb der Steine sowie auch innerhalb der Steine.

Die Messungen belegen, dass es während des Aufheizvorganges zu erheblichen Temperaturunterschieden innerhalb des Ofens kommt. Die Unterschiede betragen bis zu 300 °C und nehmen tendenziell bei höheren Temperaturen etwas ab, was auf den schnelleren Temperaturengleich durch die, bei hohen Temperaturen, stark zunehmende Wärmestrahlung zurückzuführen ist. Die untere blaue Linie stellt die Temperatur an der Abgasleitung des Ofens dar.

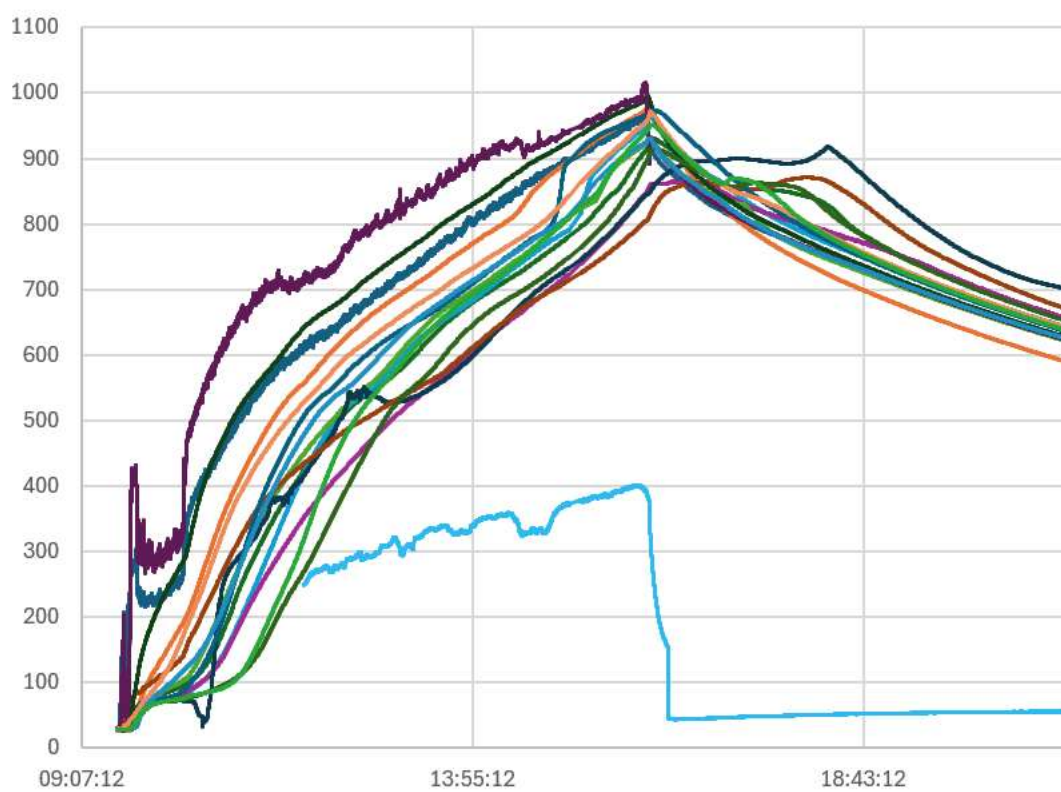


Abbildung 4, Temperaturen während des Brennvorganges in Abhängigkeit von der Zeit

Die Temperaturen steigen bis fast 1000 °C an. Im Maximum wurde der Brenner abgeschaltet. Zu diesem Zeitpunkt liegt die Mehrzahl der Temperaturen über 900 °C. Nach dem Abschalten laufen die Temperaturen näher zusammen, da durch die Wärmestrahlung ein Ausgleich zwischen den kälteren und wärmeren Stellen erfolgt. Nach der Abschaltung werden an jeder Messstelle mind. 850 °C erreicht. Die Temperaturen des Produktionsofens der Fa. Juwö, bei dem nur im freien Gasraum gemessen wird, werden daher in jedem Fall übertroffen. Der Brennkurven und die Geometrie des Ofenbesatzes wurden in Abstimmung mit JUWÖ erstellt.

Auf diese Weise wurden ca. 35-40 Ziegelsteine gebrannt und hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften bei Juwö untersucht. Die geprüften Ziegelsteine weisen keine Unterschiede in den Prüfparametern auf. Ein Unterschied zu mit Erdgas gebrannten Steinen kann nicht festgestellt werden.

Weiterhin wurde die Zusammensetzung des Abgases des Pilotbrennofens in Bezug auf den Schadstoffgehalt und die Einhaltung der Abgasnormen untersucht. Untersucht wurde hier im unteren ppm-Bereich nur NO, da aus Voruntersuchungen bekannt ist, dass die Konzentration von NO₂ stets sehr viel kleiner als die Konzentration von NO bleibt. Im Allgemeinen liegt die Konzentration von NO₂ bei unter 5 % der Konzentration von NO. Der Fehler durch die Vernachlässigung von NO₂ kann daher toleriert werden. Insbesondere ist zu beachten, dass es sich um Voruntersuchungen zur Beurteilung der Machbarkeit handelt, die Prüfung der Einhaltung von Abgasgrenzwerten war nicht Gegenstand der Untersuchung.

Nicht geprüft wurde der Gehalt von Lachgas im Abgas. Auch hier ist aus noch nicht veröffentlichten Untersuchungen bekannt, dass im Gegensatz zur Verbrennung von Ammoniak in Kolbenmotoren bei der Verbrennung in offener Flamme nur sehr geringe Mengen gebildet werden. Die Konzentrationen liegen meistens unter 1 ppm.

Infolgedessen ist die Beurteilung der Bildung von NO zumindest in vorläufigen Betrachtungen ausreichend. Die Abgasmessung erfolgte mit einem Chemolumineszenz-Gerät der Fa. Analyticle Sciences. Die untere Nachweisgrenze liegt bei ca. 1 ppm.

Das folgende Diagramm zeigt die gemessene NO-Konzentration des Abgases des Pilotbrennofens in Abhängigkeit vom Lambda-Wert der dem Brenner zugeführten Gasmischung. Der Brenner wurde dabei mit einer Brennerleistung von 20 kW und einer Spaltgaszusammensetzung von 45 % H₂, 4 % NH₃, 11 % H₂O-Dampf und 40 % N₂ (Angaben in Volumenprozenten) in der gleichen Art und Weise wie beim Brenner der Ziegelsteine betrieben.

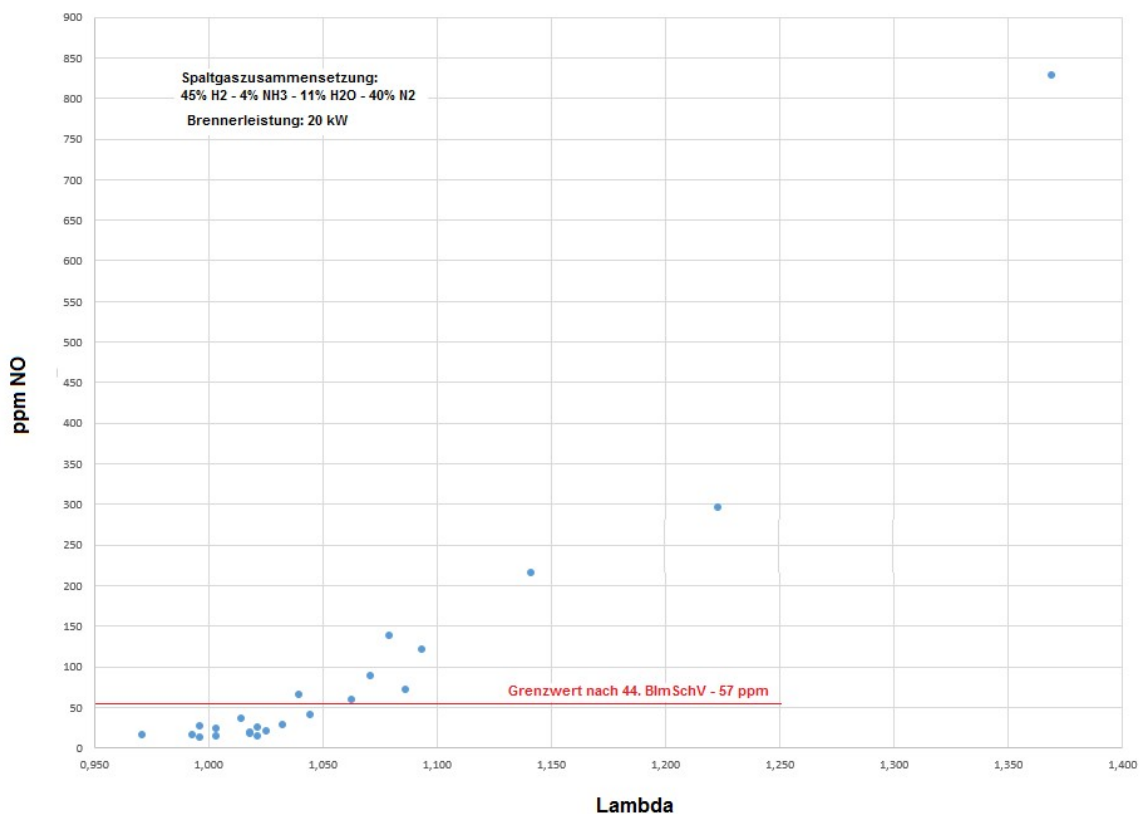


Abbildung 5, Abhängigkeit der NO_x Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl Lambda

Erdgasbrenner werden üblicherweise mit deutlichem Luftüberschuss, d. h. mit Lambda-Werten im Bereich von 1,05 bis 1,3 betrieben. Unter diesen Bedingungen ergeben sich bei der Verwendung von Spaltgas hohe Konzentrationen an NO, die die gesetzlichen Grenzwerte deutlich überschreiten. Der

Grenzwert wird in diesem Fall durch die 44. BImSchV festgelegt. Er beträgt $100 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ umgerechnet auf 3 % Sauerstoff im Abgas, wobei NO auf NO_2 umzurechnen ist. Rechnet man diesen Grenzwert auf NO um, da im Abgas fast nur NO und kaum NO_2 enthalten ist, erhält man unter Berücksichtigung, dass bei $\lambda = 1$ die Sauerstoffkonzentration nahe Null liegt, einen Grenzwert von 57 ppm NO. Der Grenzwert ist im Diagramm eingetragen.

Bei $\lambda > 1,05$ erhält man mit zunehmendem λ eine immer stärkere Überschreitung des Grenzwertes. In diesem Fall ist eine Nachreinigung des Abgases z. B. über einen SCR-Katalysator vorzunehmen. Bei Werten um $\lambda = 1$ kann der Grenzwert jedoch deutlich unterschritten bzw. ohne Probleme eingehalten werden. Bei Verwendung von Erdgas wird der Betrieb um den stöchiometrischen Punkt vermieden, da bei Abweichungen in den brennstoffreichen Bereich mit λ größer 1 unmittelbar giftiges CO entsteht. Bei Einsatz von Ammoniak oder Spaltgas besteht dieses Problem nicht, da im fetten Betrieb nur Wasserstoff oder Ammoniak im Abgas verbleibt. Da über eine λ -Sonde im Abgas der stöchiometrische Punkt ohne großen Aufwand sehr genau eingehalten werden kann, kann über diese Methode die Schadstoffkonzentration im Abgas so gering gehalten werden, dass auf eine zusätzliche Reinigung über einen SCR-Katalysator verzichtet werden kann.

2.8 Konzeptionierung und Bau eines NO_x -Entsorgungsmoduls

Um den technischen Aufwand für eine Reduzierung der NO_x -Gehalte durch eine Abgasnachbehandlung (SCR (Selective Catalytic Reduction) mit Ammoniak) abschätzen zu können, wurde hierfür ein Prozessmodell auf der Grundlage der schon bei JUWÖ vorhandenen Rauchgasnachverbrennung entwickelt. Aus dem Ziegelbrennprozess entstehen $26500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Rauchgas mit etwa $110 \text{ }^\circ\text{C}$, der Reingasvolumenstrom hat eine Temperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $26500 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Zusätzlich werden für die Rauchgasnachverbrennung 100 kWh/h Erdgas benötigt und $300 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Verbrennungsluft mit $24 \text{ }^\circ\text{C}$. In der Rauchgasnachverbrennung entsteht eine Temperatur von $820 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Spaltgaszusammensetzung ist 45 % H_2 , 5 % NH_3 , 10 % H_2O und 40 % N_2 (Angaben in Mol.-% bzw. Vol.-%). Nach der Rauchgasverbrennung wurde ein NO-Gehalt vom 200 ppm (basierend auf den zu erwartenden NO_x -Gehalten bei einer Spaltgasverbrennung mit einem λ nahe Eins) angenommen. Der SCR-Prozess läuft bei etwa $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Es ist ein zusätzlicher Wärmetauscher SCR-HEX erforderlich. Der monolithische Katalysatorträger auf der Basis von EMICAT[®]-Modulen hätte bei den bekannten Daten zu SCR-Katalysatoren und deren Beschichtung Abmessungen von ca. $2500 \times 2000 \times 2500 \text{ mm}^3$ (Breite x Höhe x Länge), zzgl. der Bauteile für die Ammoniak-Dosierung, die Ein- und Auslassdiffusoren sowie der thermischen Isolierung.

Es sei darauf hingewiesen, dass dies nur eine erste Abschätzung mit orientierendem Charakter auf der Grundlage der bestehenden Anlagen bei JUWÖ ist. Hier ging es vordergründig darum, die für den SCR-Prozess erforderliche verfahrenstechnischen Ausrüstungen grob definieren zu können. Eine Realisierung ist nur bei Neuanlagen sinnvoll. Die Temperierung der Rauchgasnachverbrennung (RNV-NG) müsste dann durch die Verbrennung von Spaltgas oder Ammoniak substituiert werden

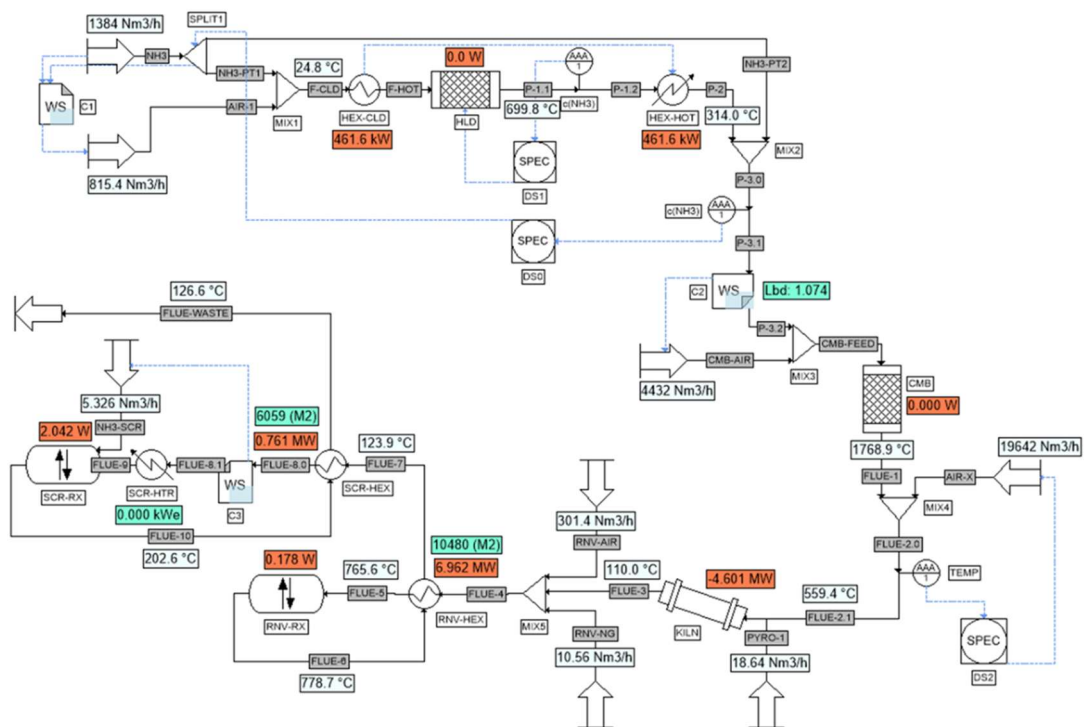


Abbildung 6, Schema und Prozessmodell der Abgasnachbehandlung für NOx (SCR)

2.9 Tests der gebrannten Mauerziegelsteine

JUWÖ Poroton prüfte die mit Spaltgas gebrannten Ziegel als Teil der betriebseigenen Überwachung. Diese Überwachung wird täglich an den im Werk produzierten Ziegel durchgeführt und ist die Grundlage für das Qualitätsmanagement. Als Teil der Prüfung werden Dimensionen der Steine, Bruchlast, Druckfestigkeit und Rohdichte ermittelt. Die Spaltgasziegel wurden ohne Ausnahme denselben Tests unterzogen. Die Ziegel wurden geschliffen um eine Vergleichbarkeit mit Erdgasziegeln zu gewährleisten.

Teststeine	Ziegel Rohdichte [g/cm ³]	Bruchlast [kN]	Druckfestigkeit [N/mm ²]
TP 100	0,72	804,3	16,58
TP 100	0,72	806,7	16,49
TP 100	0,71	793,9	16,29
TP 240	0,73	969,7	10,92
TP 240	0,74	1308,7	14,77
TP 240	0,73	1312,4	14,69
S 300/9	0,63	1114	14,59

S 300/9	0,63	912,5	11,91
S 300/9	0,63	580,7	7,60
RX 365/65 G	0,58	893	9,78
RX 365/65 G	0,58	990,3	10,85
RX 365/65 G	0,58	864,2	9,49
S 425/8	0,62	1071,1	10,09
S 425/8	0,61	1127,5	10,62

Die ermittelten Werte erfüllen die Zulassung. Die Ziegel sind nicht von mit Erdgas gebrannten Steinen zu unterscheiden. Eine leicht hellere Farbe ist auf das niedrige Lambda beim Brennen zurückzuführen. Diese hat aber keinen Einfluss auf die geprüften Parameter.

AP 3 Aufzeigen der ökologischen Überlegenheit und wirtschaftlichen Machbarkeit des Einsatzes von grünem Spaltgas gegenüber herkömmlich eingesetzten kohlenstoffhaltigen (fossilen) Energieträgern
2.10 Wirtschaftlichkeitsermittlung

Der Basisfall für die Ökobilanzierung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung sind die Herstellung von 500 Tonnen Ziegel pro Tag mittels Erdgases.

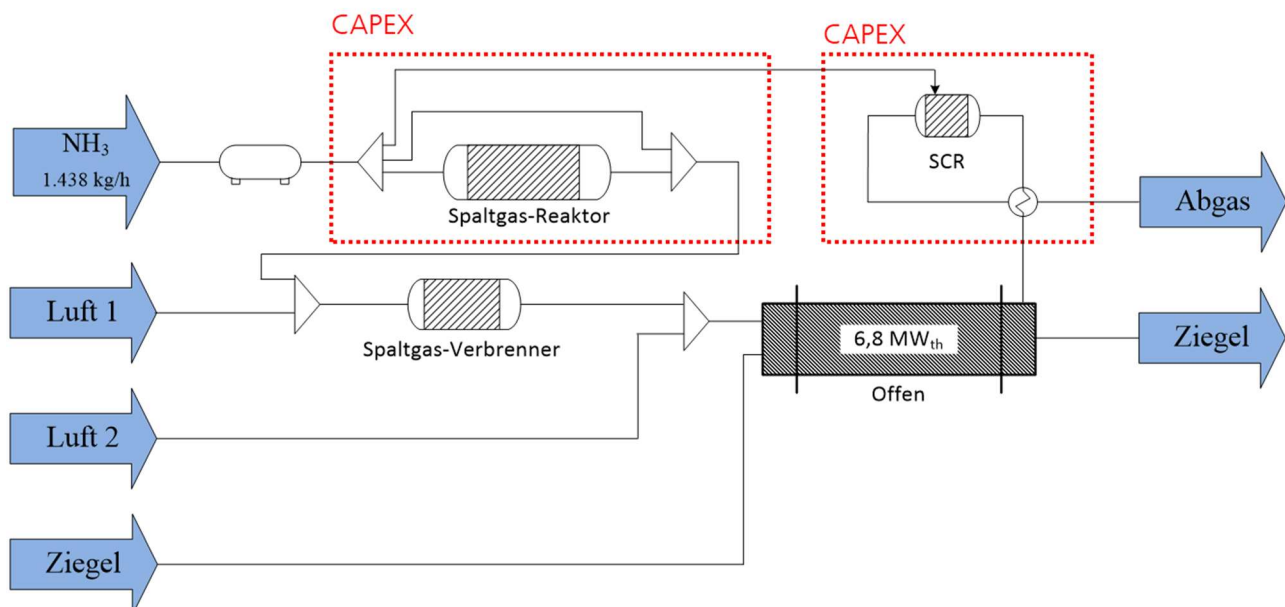


Abbildung 7, Basismodell zur Herstellung von Poroton Ziegeln mittels Spaltgas für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen bezogen sich auf ein mittelfristiges Szenario zur Berechnung der Rentabilität. Berücksichtigung fanden dabei die Betriebskosten mit Erdgas und Ammoniak sowie

die Investkosten für längerfristige Anlagegüter (CAPEX) für die Umstellung auf Spaltgasbetrieb. Die Investkosten hierbei beinhalten den Spaltgas-Reaktor, den SCR-Reaktor sowie die Ammoniak-Tankanlage. Hierfür wurden Kosten von 750.000 € für den Spaltgas-Reaktor, von 200.000 € für das SCR-Modul (Katalysator, Monolithe, Wärmeübertrager und Ammoniak-Dosierung) und 35.000 € für den Ammoniak-Speicher (fünf 20-Tonnen-Tanks, dreitägige Autonomie) abgeschätzt. Die langfristige Entwicklung der Preise für Erdgas und Ammoniak ist sehr schwierig vorauszusagen. Hier wurde auf Erwartungswerte von 470 €/t bei Ammoniak (voll etablierter Ammoniakmarkt, siehe: [//www.linkedin.com/posts/argus-media_clean-ammonia-long-term-cost-activity-7087306353467121664-vitX/](https://www.linkedin.com/posts/argus-media_clean-ammonia-long-term-cost-activity-7087306353467121664-vitX/)) und 10 €/t/kWh bei Erdgas (steigende Erdgaspreise als Annahme, siehe: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/168528/umfrage/gaspreise-fuer-gewerbe-und-industriekunden-seit-2006/>) zurückgegriffen. Mit den Methoden des differentiellen Cash-Flows und der Annuitätenmethode ergibt sich für einen Betrachtungszeitraum von 10 Jahren beim Ersatz von Erdgas durch Ammoniak eine Rentabilität von 9 %. Auch unter Berücksichtigung von Unsicherheiten in den Annahmen zu den Modellparametern ist festzustellen, dass Ammoniak ein Erdgasersatz aus wirtschaftlicher Sicht darstellen kann, insbesondere im Hinblick auf eine Dekarbonisierung der Ziegelherstellung.

2.11 Ökobilanzierung

Die Ökobilanzierung erfolgte mit der Software Umberto 11/ecoinvent 3. Als funktionelle Einheit wurde die Herstellung von einer Tonne Ziegel mittels grünem Ammoniak im Vergleich zum erdgasbetriebenen Ziegelbrennprozess betrachtet. Die Versorgungskette für die Ziegelherstellung mittels grünem Ammoniak umfasst die Elektrolyse mit erneuerbarer Energie (Photovoltaik oder Wind), die Haber-Bosch-Synthese (einschließlich Luftzerlegung), den Ammoniaktransport per Schiff (internationale Herstellung, mittlere Transportentfernung 3000 km), die Spaltgas-Erzeugung und den Brennofen (mit Abgasnachbehandlung). Für das Erdgas wurde die Beschaffung auf dem internationalen Markt gesetzt. Es sind die drei Szenarien betrachtet worden

- Stromerzeugung für die Ammoniakherstellung mittels Windanlagen (1 – 3 MW_{el}-Anlagen)
- Stromerzeugung für die Ammoniakherstellung mittels einem Mix aus 50 % Photovoltaik und 50 % Windenergie (Photovoltaik 570 kW_{elP}, Wind mit 1 – 3 MW_{el}-Anlagen)
- Nutzung von Erdgas

Das jeweilige CO₂-Äquivalent für diese Szenarien ist in der folgenden Grafik vergleichend zusammengefasst. Der Einsatz von grünem Ammoniak für die Ziegelproduktion ist aus ökologischer Sicht sehr vorteilhaft. Ein CO₂-Abdruck deutlich unterhalb dem von Erdgas ist zu erreichen.

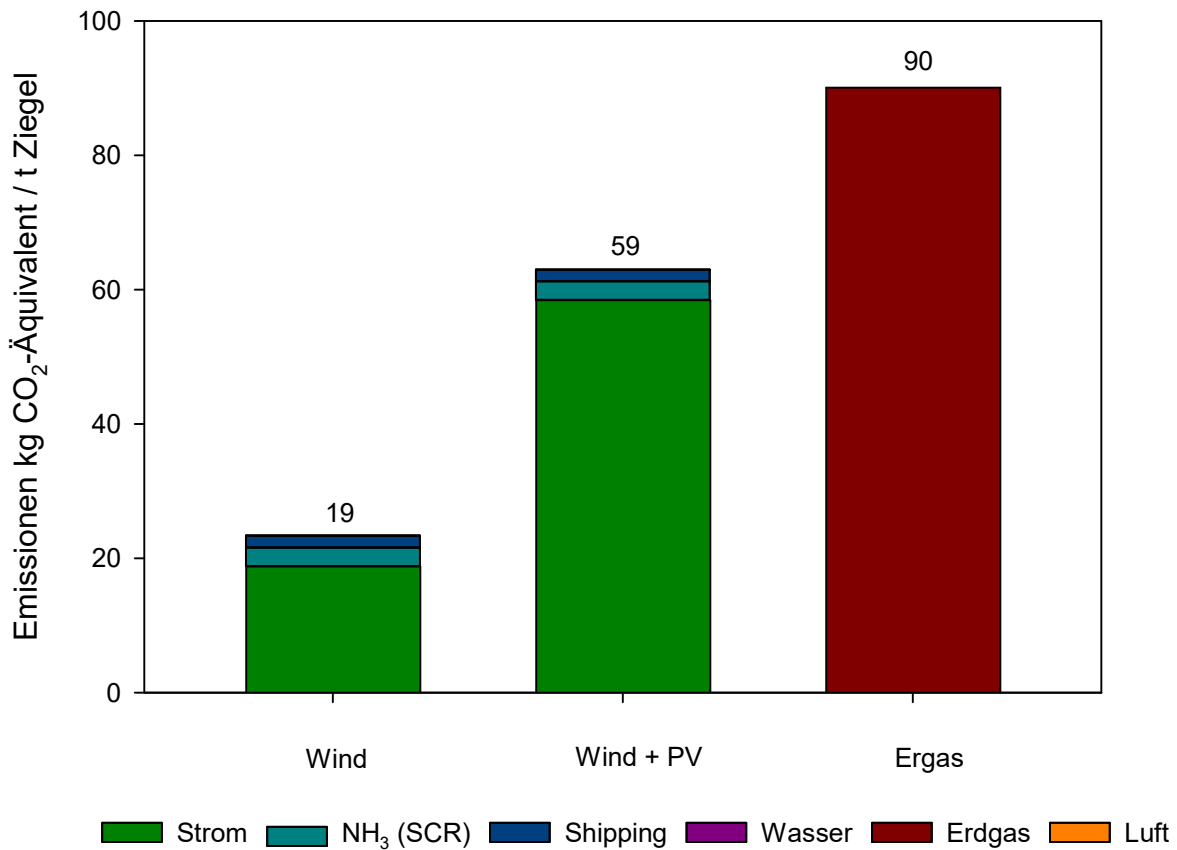


Abbildung 8, Emissionen von CO₂-Äquivalenten für verschiedene Szenarien im Rahmen der ökologischen Bewertung

2.12 Projektkoordination, Dokumentation, Berichte, Veröffentlichungen

Die Bearbeitung des Projektes erfolgte in sehr enger Zusammenarbeit der Projektpartner. Insgesamt ist festzustellen, dass diese Zusammenarbeit und Zielorientiertheit wesentliche Elemente des Projekterfolges waren. Die Projektergebnisse der Partner wurden jeweils detailliert in den Zwischenberichten niedergelegt. Die Projektergebnisse wurden auf öffentlichen Veranstaltungen vorgetragen.

Allgemeines

2.13 Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sowie der Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Für den detaillierten zahlenmäßigen Nachweis des Projektes wird auf die Einzelnachweise der verschiedenen Projektpartner verwiesen. Die Projektmittel waren für alle Partner und das Projekt angemessen und notwendig um die Projektziele zu erreichen. Der Gesamtkostenrahmen wurde eingehalten.

2.14 Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses sowie konkrete Planungen für die nähere Zukunft

Die in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse sind vollständig verwertbar für zukünftige technologische Entwicklungen zum Einsatz von Ammoniak als Brennstoff in der Keramikindustrie. Brenner für zukünftige Entwicklungen und Einsätze stehen zur Verfügung. Eine skalierbare Spaltgaserzeugung ist entwickelt. Die Modellierungsmethoden sind auf andere Prozessbetrachtungen übertragbar und haben zu einer Know-how-Erweiterung und zum Kompetenzaufbau beigetragen.

2.15 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Keine Erkenntnisse dieser Art sind während dem Vorhaben gefunden worden.

2.16 Pressearbeit und Veröffentlichungen

Ein Artikel zum Projekt wird unter der Anleitung von JUWÖ in der Zeitschrift „Ziegelindustrie International“ erscheinen. Termin ist voraussichtlich die dritte Ausgabe 2025.

Die Ergebnisse des Projektes wurden abschließend in einem Vortrag und Poster (siehe unten) präsentiert:

12. und 13. November, Dortmund; 2. Statuskonferenz KlimPro Industrie Vermeidung von klimaschädlichen Prozessemissionen in der Industrie; Vortrag und Poster: Spaltgas – Grünes Spaltgas als Brenngas zur Ziegelherstellung

Zur laufenden Präsentation der Projektergebnisse auf Veranstaltungen von KlimPro Industrie und Branchenveranstaltungen während der Projektlaufzeit sei auch auf die Zwischenberichte verwiesen.

Grünes Spaltgas als Brenngas zur Ziegelherstellung

KlimPro-Industrie: Projekt SPALTGAS

Projektpartner: JUWÖ POROTON-WERKE Ernst Jungk Sohn GmbH, whs Gesellschaft für Energietechnik GmbH, IBS Industrie-Brenner-Systeme GmbH, Fraunhofer-Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik ITWM, Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM | Projektträger: DLR

Zielsetzung des Vorhabens: Brennen von Mauerziegelsteinen mittels grünem Spaltgas

Spaltgas

- Gemisch aus Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak
- Einsatz als Brenngas zur Ziegelherstellung

Spaltgaserzeugung aus grünem Ammoniak

Grünes Ammoniak

- Herstellung mittels Haber-Bosch-Prozess aus Elektrolyse-Wasserstoff (regenerativer Strom)
- Zwischenlagerung und Distribution flüssig

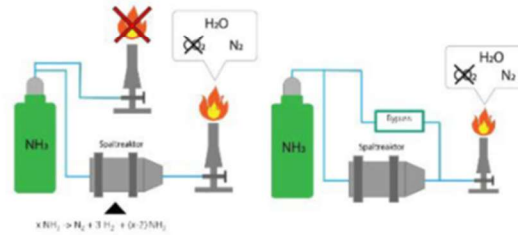
Brennprozess

- Wasserstoff wird am Einsatzort mittels eines Spaltreaktors zusammen mit Stickstoff wieder freigesetzt
- Verbrennung in innovativen Brennern
- Teilsplattung des Ammoniaks in entsprechenden Reaktoren

Untersuchungen zur Ökobilanzierung und wirtschaftlichen Machbarkeit

- Aufzeigen der ökologischen Vorteile und wirtschaftlichen Machbarkeit

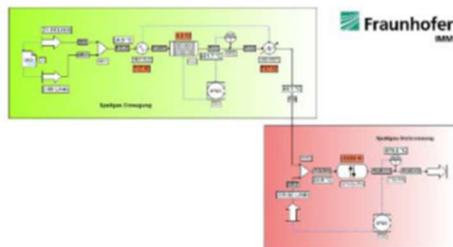
- Ammoniak an Luft schlecht brennbar
- Alternative: Spaltgas – Verbrennung von Ammoniak mit Wasserstoff



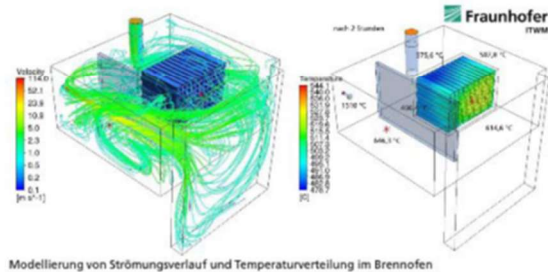
Ammoniak-Cracker mit einem Wasserstoff-Output >250 kW

Diffusionsbrenner mit gestufter Verbrennung, Leistungsbereich 15-60 kW

Brennofen mit gebranntem Ziegel



Prozessmodell der Ammoniaksplattung und Verbrennung (ProSim)



Modellierung von Strömungsverlauf und Temperaturverteilung im Brennofen



Abbildung 9, Poster des Projektverbunde

