

HVG-Mitteilung Nr. 2001

Schwefelmassenströme in industriellen Glasschmelzaggregaten
Zwischenbericht zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12638

H. Müller-Simon

Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Frankfurt/M.

1. Einleitung

Behälter-, Flach- und Fasergläser stellen den mengenmäßig größten Anteil an der industriellen Glasproduktion dar. Diese Gläser werden heute ausschließlich mit Hilfe schwefelhaltiger Verbindungen geläutert. Mit den dadurch erzeugten SO_x -Emissionen trägt die Glasindustrie erheblich zur industriellen Umweltbelastung bei. Von dem zugeführten Schwefel nimmt dabei aber nur ein geringer Teil an der Blasenbildung im Läuterbereich teil, der weitaus größere Teil wird bereits aufgrund der verfahrenstechnischen Randbedingungen zu Beginn des Schmelzprozesses emittiert. Zielsetzung eines im vergangenen Jahr gestarteten HVG/AiF-Forschungsvorhabens ist die Minimierung des Schwefelesinsatzes auf die für eine ausreichende Läuterung erforderliche Menge. Mit Hilfe von Schwefelbilanzen soll der Schwefelverlust aus der Gemengereaktion als Funktion der schmelztechnologischen Randbedingungen wie Wammentyp, Zusammensetzung der Verbrennungsgase im Einlegebereich, Scherbenanteil etc. untersucht werden. Daran anschließend sollen Wege erarbeitet werden, die benötigte Läutermittelmenge, die aus der Überwachung der Glasschmelze mit Online-Sensoren ermittelt wird, mit möglichst geringen Verlusten durch die Gemengereaktion bzw. Wechselwirkung mit der Ofenatmosphäre bereitzustellen. Im folgenden soll über die Ergebnisse der ersten Untersuchungen berichtet werden.

2. Schwefel-Bilanzen

Schwefel wird dem Glasschmelzprozess über zwei Pfade zugeführt: Zum einen als Läutermittel über das Gemenge und zum anderen über den Brennstoff. Mit dem Gemenge werden im Schnitt 10 kg Natriumsulfat auf 1 t SiO_2 zugegeben. Dies ist ein Mittelwert über eine Vielzahl verschiedener Gläser, der auch den mit den Scherben zugeführten Schwefel berücksichtigt und sich auf das produzierte Glas einschließlich der Scherben bezieht. Die Schwefelmenge, die mit dem Brennstoff zugeführt wird, variiert über einen weiten Bereich zwischen dem schwefelfreien Erdgas und dem schweren Heizöl, das 1 % Schwefel und mehr enthalten kann. Der Austrag erfolgt über das Abgas und das produzierte Glas. Im Abgas kann Schwefel staubförmig als Natriumsulfat oder gasförmig als SO_3 oder SO_2 den Schmelzofen verlassen. Die im Glas enthaltene Schwefelmenge hängt hauptsächlich von der Glasfarbe ab und liegt zwischen 0,05 und 0,2 Gew.% gerechnet als SO_3 .

Bild 1 zeigt die Schwefelbilanz einer öl-beheizten Querbrennerwanne für die Herstellung von grünem Behälterglas. Der Schwefel ist elementar als S gerechnet und auf die Menge produzierten Glases bezogen. Die vergleichsweise große Sulfatzugabe mit dem Gemenge ist auf den hohen Altglasanteil von 70 % zurückzuführen. Die hohe Sulfatzugabe dient der Aufoxidation der reduzierenden Bestandteile in den Recycling-Scherben. Den hohen zugeführten Schwefelmengen steht die geringe Sulfatlöslichkeit in Grüngläsern gegenüber, so dass sich nur ein Einbindungsgrad von 15 % des mit dem Gemenge zugeführten Schwefels ergibt. Sowohl die zugeführten als auch die abgeführten Schwefelmengen wurden gemessen. Zwischen beiden Größen besteht eine Differenz von 10 %, eine Genauigkeit, die im für Schwefelbilanzen üblichen Rahmen liegt. Die Messungen für eine Schwefelbilanz erstrecken an einer Querbrennerwanne über mehrere Tage. Bei derart langen Messungen wird die Genauigkeit in erster Linie durch die betriebliche Stabilität eingeschränkt, d. h. Änderungen der Schwefellöslichkeit durch Redoxschwankungen oder Schwankungen der Schwefelkonzentrationen im Filterstaub und den Scherben.

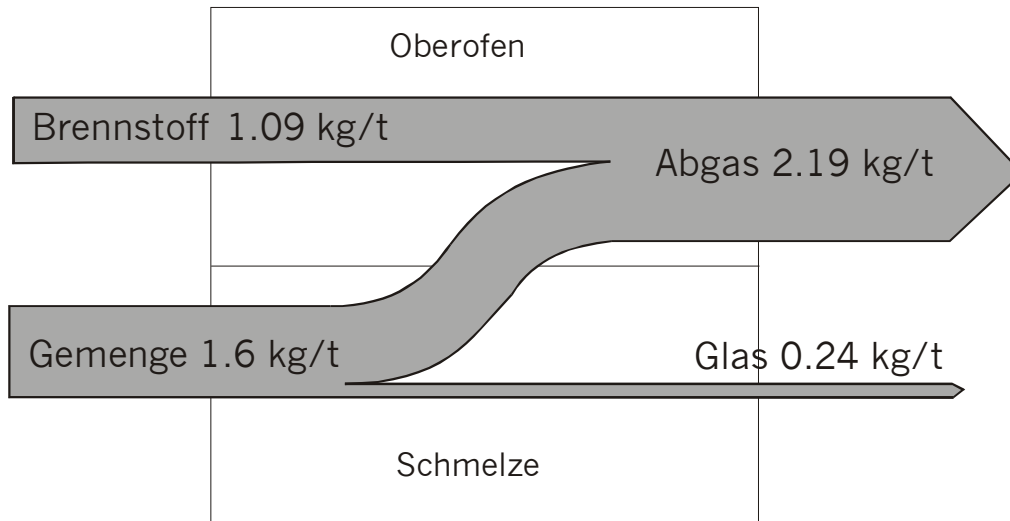


Bild 1: Schwefelbilanz einer schwerölbeheizten Querbrennerwanne für die Produktion von grünem Behälterglas.

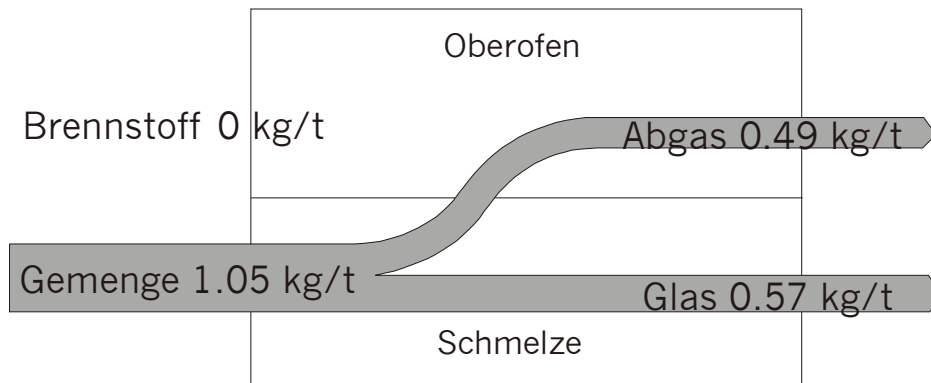


Bild 2: Schwefelbilanz einer gasbefeuchten U-Flammenwanne für die Produktion von weißem Bauglas.

Ein völlig anderes Bild ergibt die Schwefelbilanz einer gasbeheizten U-Flammenwanne für die Herstellung von weißem Bauglas in Bild 2. Schwefel wird hier ausschließlich mit den Rohstoffen zugeführt, während das eingesetzte Erdgas keine nennenswerten Schwefelmengen enthält. Die hohe Sulfatlöslichkeit in oxidierend geschmolzenen Gläsern führt zu einem Einbindungsgrad von 54 % des mit dem Gemenge zugeführten Schwefels. Die Wiederfindungsrate des Schwefels, d. h. Genauigkeit dieser Bilanz beträgt 99 %.

3. Schwefeleinbindungsgrad

Im Hinblick auf die Zielsetzung des Forschungsvorhabens, Kriterien für eine optimale Sulfateinbindung zu erarbeiten, wurde der Einbindungsgrad in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern untersucht. Aus früheren Messungen, die im Rahmen der Forschungsvorhaben zur Charakterisierung des Läuterverhaltens durchgeführt wurden, liegen für eine Reihe von Schmelzaggregaten (regenerativ querbeheizt, regenerative U-Flamme und rekuperativ beheizt) die mit dem Gemenge eingebrachten und mit dem Glas ausgetragenen Schwefelmengen vor, so dass sich der Einbindungsgrad E des Schwefels

$$E = \frac{\text{Schwefelkonzentration im produzierten Glas}}{\text{Schwefelkonzentration im Gemenge}}$$

berechnen lässt. Bild 3 zeigt zunächst, dass die Schwefelkonzentration im Glas primär durch das Löslichkeitsverhalten des Schwefels in Abhängigkeit vom Redoxzustand bestimmt wird. Die Schwefellöslichkeit nimmt in braunen Gläsern mit zunehmend reduzierenden Bedingungen durch den Einbau des Sulfids und in weißen Gläsern mit zunehmend oxidierenden Bedingungen durch den Einbau des Sulfats zu. Dazwischen liegt im Bereich der feulle mort und der grünen Gläser das Minimum der Schwefellöslichkeit.

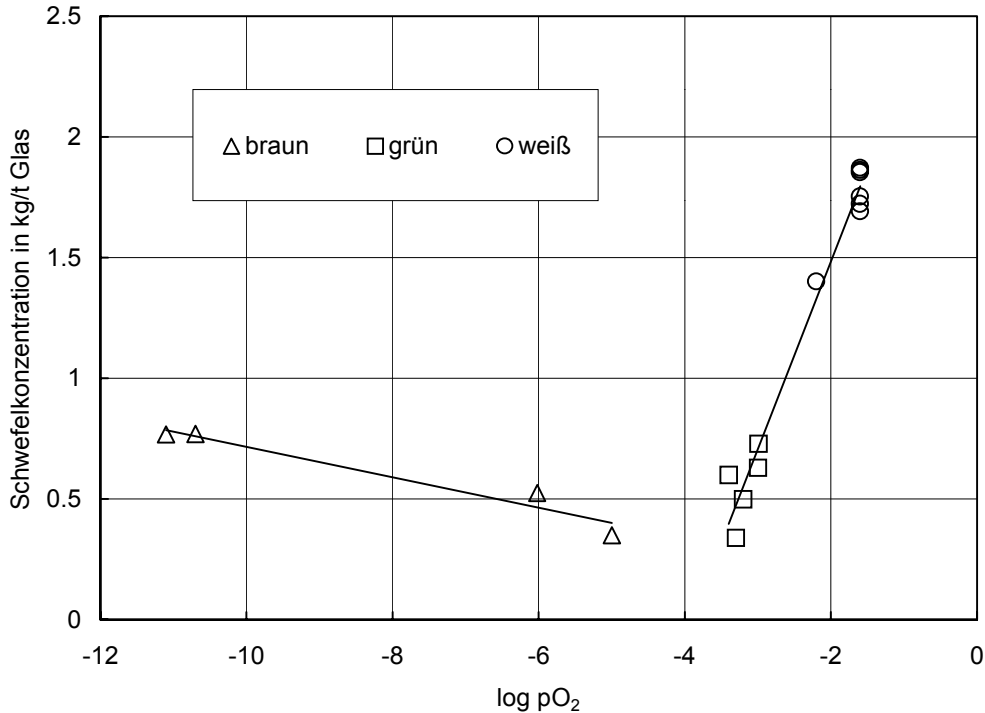


Bild 3: Schwefelkonzentration in verschiedenen Gläsern als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks.

In Bild 4 sind die mit dem Glas ausgetragenen Sulfatmengen gegen die mit dem Gemenge zugeführten Sulfatmengen (gerechnet als SO₃) aufgetragen. Die Fehlerbalken sollen am Beispiel eines Grünlasses verdeutlichen, welcher Fehler entsteht, wenn der genaue Schwefelgehalt im Filterstaub und in den Scherben ungekannt ist. Die mit Fehlerbalken versehenen Punkte wurden an der gleichen Glasschmelzwanne gemessen. Die unterschiedliche Schwefeleinbindung der drei Punkte lässt sich auf Schwankungen im Sauerstoffpartialdruck zurückzuführen. Die mittlere Sulfatkonzentration im Filterstaub betrug im vorliegenden Fall 18,3±4,1 Gew.% SO₃. Legt man den überwiegend grünen Altglasscherben einen Schwefelgehalt ähnlich wie im erschmolzenen Glas zugrunde so erhält man 0,042±0,018 Gew.% SO₃. Die Fehlerbalken in Bild 4 entsprechen diesen Werten, wobei der Fehler sich annähernd zu gleichen Teilen auf den Filterstaub und die Altglasscherben aufteilt.

Insgesamt sind die Sulfatmengen, die heute üblicherweise mit dem Gemenge zugegeben werden, deutlich niedriger als die Menge von 8-12 kg SO₃ pro t Glas, die in der Literatur angegeben wird [1]. Bei Weißgläsern findet man einen linearen Anstieg des im Glas eingebundenen Schwefels mit dem Sulfatgehalt im Gemenge. Ursache dürfte ein Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks durch die höhere Zugabe an Oxidationsmittel sein. Ein solcher Anstieg lässt sich allgemein beobachten, solange das Sulfat/Kohle-Verhältnis konstant ist [2]. Dieses liegt bei Weißgläsern üblicherweise bei 50 g Kohle auf 1 kg Natriumsulfat. Dieser Wert wird in der Regel schon durch die organischen Verunreinigungen der Scherben erreicht, so dass häufig Sulfat ohne Kohlezugabe eingesetzt wird. Für grüne und braune Gläser scheint die eingebundene Schwefelmenge nur unwesentlich vom Schwefelgehalt des Gemenges abzuhängen.

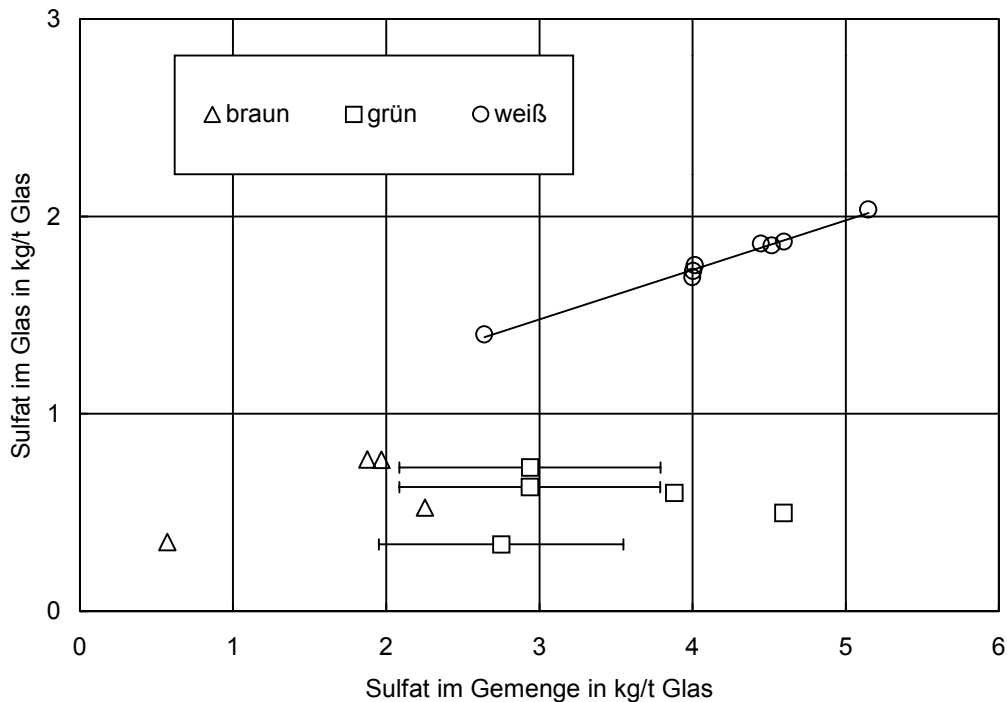


Bild 4: Zusammenhang zwischen dem Sulfatgehalt des Glases und der mit dem Gemenge zugegebenen Sulfatmenge.

Bild 5 zeigt die Abhängigkeit des Einbindungsgrades von der Flächenbelastung. Scheinbar besteht für eine gegebene Glasfarbe eine Tendenz zu einem höheren Einbindungsgrad mit einer höheren Flächenbelastung. Eine solche Abschätzung über verschiedene Wannentypen kann nur mit Einschränkungen gültig sein. Die Trendlinie für Weißgläser kennzeichnet Messungen an ein und demselben Aggregat. Der Einbindungsgrad steigt hier über den durchfahrenen Belastungsbereich um 5 % an. Die Werte für die Braungläser wurden an drei verschiedenen U-Flammenwannen gemessen.

In Bild 6 wird die Abhängigkeit des Schwefeleinbindungsgrades vom Scherbengehalt aufgetragen. Betrachtet man alle vorhandenen Messwerte, so zeigt sich eine Abnahme des Einbindungsgrades mit zunehmendem Scherbengehalt. Für die verschiedenen Farben stellt sich das Verhalten jedoch sehr unterschiedlich dar.

- Weißgläser, die mit relativ geringem Scherbenanteil erschmolzen wurden, zeigen einen Anstieg mit zunehmendem Scherbengehalt. In diesen Gläsern wird der Sulfatanteil am Gemenge in der Regel nur für den Gemengeanteil berechnet, da die Scherben beim Aufschmelzen kaum Schwefel abgeben und der darin eingebundene Schwefel noch zum Läutern ausreicht.
- Die Grüngläser wurden insgesamt bei hohen Scherbengehalten erschmolzen, so dass dort kein Trend erkennbar ist. Die niedrigen Einbindungsgrade lassen sich in erster Linie mit der Sulfatzugabe für die Aufoxidation der organischen Verunreinigungen erklären.
- Für Braunglas ist die Abnahme des Einbindungsgrades mit zunehmendem Scherbengehalt sehr ausgeprägt. Die Braungläser mit den hohen Scherbengehalten wurden mit Mischscherben erschmolzen. Im Gegensatz zum reinem Weißglas kommt es beim Mischen weißer und brauner Scherben zu einem erheblichen Schwefelverlust [3], der zu einem schlechteren Einbindungsgrad führt.

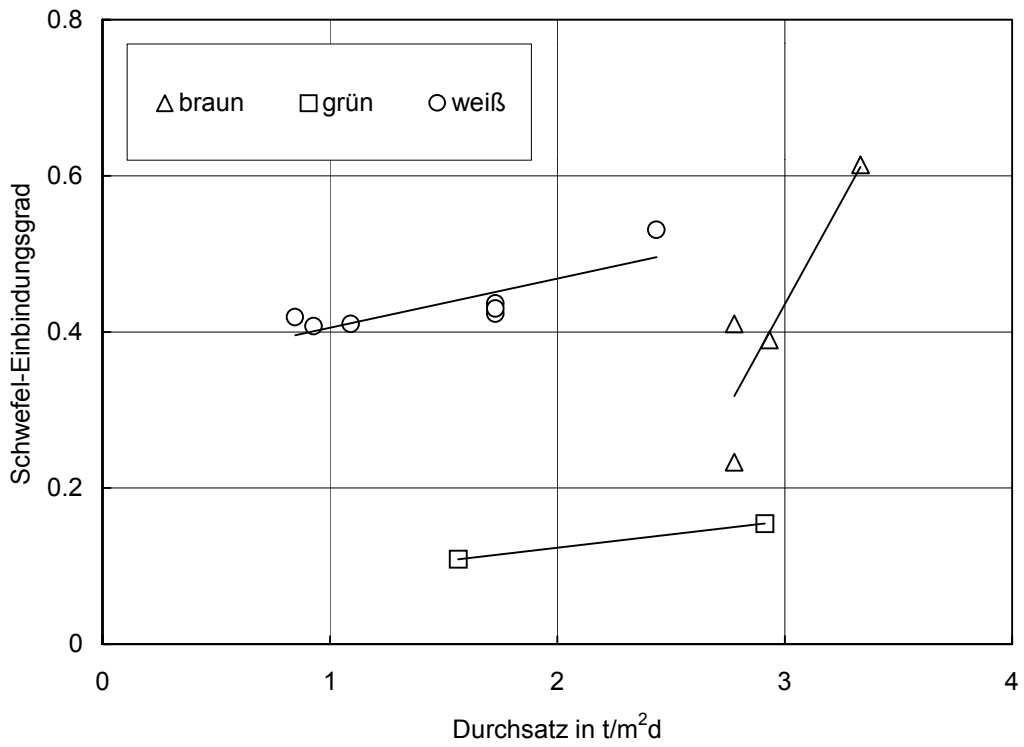


Bild 5: Der Schwefeleinbindungsgrad verschiedener Gläser in Abhängigkeit von der flächenbezogenen Belastung.

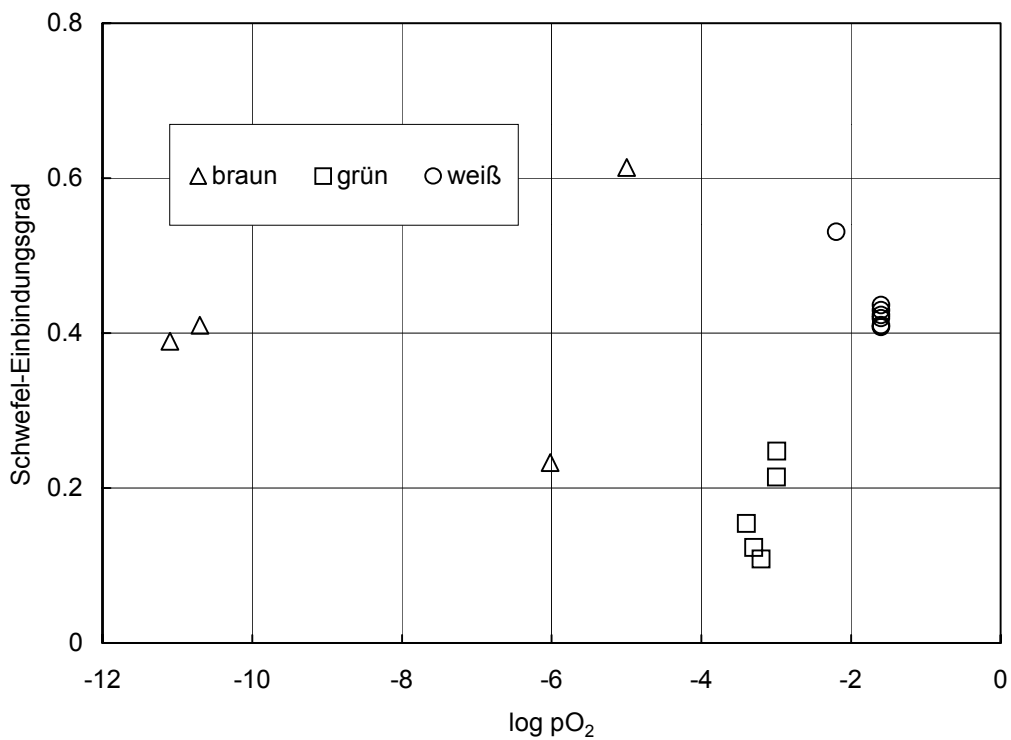


Bild 6: Der Schwefeleinbindungsgrad verschiedener Gläser in Abhängigkeit vom Oxidationszustand.

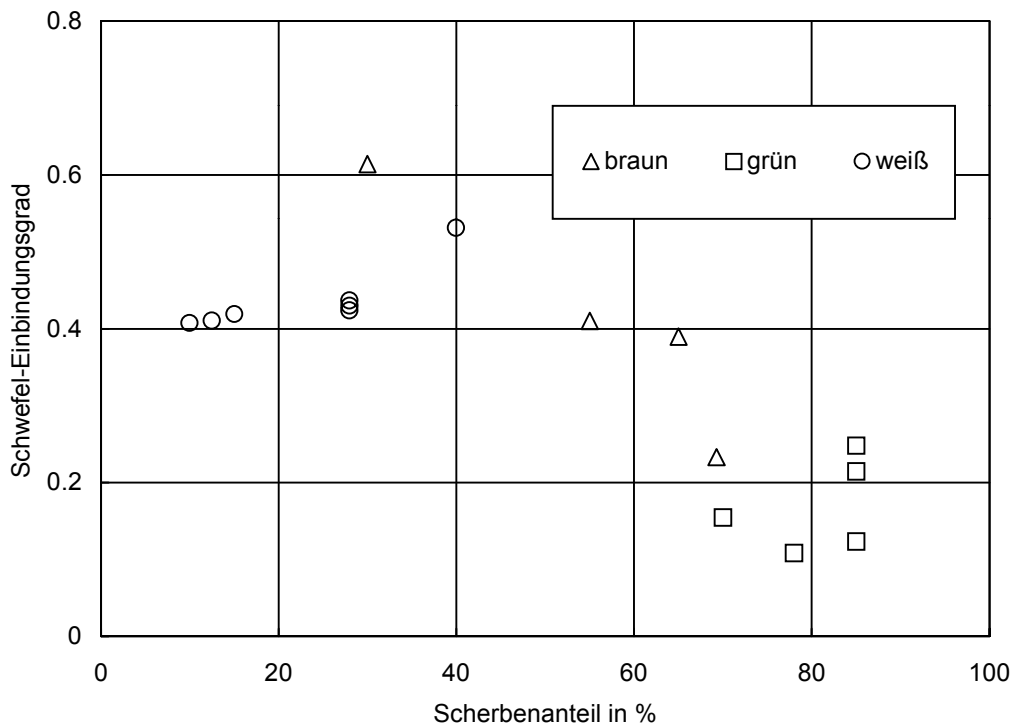


Bild 7: Der Schwefeleinbindungsgrad verschiedener Gläser in Abhängigkeit vom Scherbenanteil.

Bild 7 zeigt den Einbindungsgrad des Schwefels in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Eine Abhängigkeit des Einbindungsgrades vom Oxidationszustand ist nicht zu erkennen, d. h. die zugegebene Schwefelmenge wird in der Regel der Löslichkeit nach Bild 3 angepasst. Dieser Sachverhalt äußert sich in dem annähernd linearen Zusammenhang für braune und weiße Gläser in Bild 4.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen des HVG/AiF-Forschungsvorhabens Nr. 12638N "Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke" wurden an verschiedenen Glasschmelzwannen Schwefelbilanzen erstellt. Diese stellen zunächst eine Bestandsaufnahme der Emissionsverhältnisse heutiger Wannen dar. Die größten Schwankungen der zugeführten Schwefelmenge ergeben sich aus der Brennstoffart, während der mit dem Gemenge zugeführte Schwefel sich am Durchsatz orientiert. Die mit dem Glas ausgetragene Schwefelmenge wird primär durch den Oxidationszustand bestimmt. Im Hinblick auf das Forschungsziel wurde der Schwefeleinbindungsgrad in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern untersucht. Der Einbindungsgrad ist nur mit Einschränkung als relevante Größe zu gebrauchen, weil er nicht zwischen aggregatbedingten Einflüssen und Konditionierungsmaßnahmen unterscheidet. Tendenziell nimmt der Einbindungsgrad mit zunehmender Flächenlast zu und mit zunehmendem Scherbengehalt ab.

- [1] Jebesen-Marwedel, H.; Brückner, R.: Glastechnische Fabrikationsfehler. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1980
- [2] Barton, J. L.; Chopinet, M.-H.: The problem of predicting the redox state of a glass. Proc. 1st Int. Conf. Advances in Fusion and Processing of Glass (1988).
- [3] Ortmann, L.; Höhne, D.: Die Schwefelproblematik im Zusammenhang mit dem Altglascherbeneneinsatz. 73. Glastechn. Tagung, Halle 1999, 208-213.