

HVG-Mitteilung Nr. 2017

Emissionen und Umweltschutz in der Glasindustrie aus heutiger Sicht

A. Kasper, SAINT-GOBAIN Glass Deutschland, Herzogenrath

Vortrag auf der DGG-Jahrestagung am 29. Mai 2002 in Bad Soden

1. Zusammenfassung

Der vorliegende Artikel fasst die Situation der Emissionen und der damit verbundenen Umweltschutzmaßnahmen in der Glasindustrie aus wissenschaftlicher Sicht zusammen. So soll, beispielsweise für Ingenieure und Techniker, die sich mit Machbarkeitsfragen beschäftigen, eine Einstiegsinformation in diese beinahe täglich in der praktischen Arbeit diskutierten Problemfelder gegeben werden. Er geht dabei aber nicht in jedem Punkt in die Tiefe, sondern versucht vor allem, eine möglichst vollständige Aufzählung problematischer Punkte zu geben. Der Leser erhält wertvolle Anhaltspunkte und wird angeregt, je nach seiner aktuellen Fragestellung, sich selbst die richtigen Fragen zu stellen und sich auf dieser Basis weitere Informationen zu beschaffen. Neben einer allgemeinen Übersicht greift der Artikel die aktuellen Schwerpunkte "NO_x-Emissionen" und "Staubemissionen" auf. Deren wissenschaftliche Hintergründe werden auf der Basis von Literaturdaten und von vom Autor selbst durchgeführten thermodynamischen Berechnungen näher erläutert.

Im Anhang befindet sich eine Liste weiterführender Literatur.

2. Einleitung; Übersicht über Emissionen von Glasschmelzwannen

Vor dem Hintergrund der anstehenden TA-Luft- Novellierung ist die Emissionsfrage für die Glasindustrie nach wie vor aktuell. Der vorliegende Vortrag soll einen Überblick über aktuelle Schwerpunkte dieses Problemkreises geben.

Glashütten emittieren in den Abgasen ihrer Schmelzöfen folgende gasförmige Stoffe: die Verbrennungsprodukte CO₂, Wasser, die Stickoxide NO und NO₂, die Schwefeloxide SO₂ und SO₃, die Halogenwasserstoffe HCl und HF. Der in der Wanne entstehende Staub besteht im wesentlichen aus Natriumsulfat, enthält aber, je nach Standort und produziertem Glas, mehr oder weniger geringe Konzentrationen verschiedener Schwermetalle, beispielsweise Blei, Nickel, Vanadium, Arsen, Antimon oder Zink. Eine besondere Rolle kommt dem Färbe- bzw. Entfärbemittel Selen zu, das im Abgas sowohl staub- als auch gasförmig vorliegt, und dessen Abscheidung und Analytik daher besonderes Wissen voraussetzt.

Kohlendioxid (CO₂) entsteht bei der Verbrennung aller fossiler Brennstoffe. Auch der Beitrag aus der Zersetzung der Gemengecarbonate ist nicht vernachlässigbar. Er kann - bei geringem Scherbensatz - über 30% des insgesamt emittierten CO₂ betragen.

Kohlendioxid ist als Treibhausgas bekannt. Seine Emission ist daher direkt umweltrelevant, und die Reduzierung der Emission von Treibhausgasen wird in den Umweltprotokollen der Welt-Umweltkonferenzen der letzten Jahre vehement eingefordert. Ein großes Einsparpotential liegt in der Energieeinsparung generell bzw. in der Erhöhung der Effizienz der Energieausnutzung, ist doch bei Verwendung desselben Brennstoffs der CO₂-Ausstoß der erzeugten Energie direkt proportional. Alle Energiesparmaßnahmen reduzieren daher den CO₂-Ausstoß.

Eine andere Einsparmöglichkeit besteht darin, einen Brennstoff mit möglichst hohem Wasserstoffgehalt zu verwenden. Hier bietet sich Erdgas an, das heute (noch) in praktisch beliebiger Menge zur Verfügung steht¹. Es besteht größtenteils aus Methan (CH₄), bei dessen Verbrennung signifikant (unter Berücksichtigung der Energieäquivalenz: Faktor 0,75) weniger CO₂ entsteht als bei Schweröl, dessen Summenformel ungefähr mit C₂₀H₃₀ angegeben werden kann.

¹ Alle fossilen Ressourcen sind endlich. Erdgas wird voraussichtlich noch mehr als 100 Jahre in hinreichender Menge verfügbar stehen.

Die Verwendung von elektrischer Energie zum Glasschmelzen dagegen ist vom Umweltstandpunkt aus nicht unbedingt eine gute Alternative. Im Glaswerk kommt, bedingt durch den begrenzten Wirkungsgrad der Stromerzeugung selbst und erhebliche Leitungsverluste, nur etwa $\frac{1}{3}$ der eingesetzten Primärenergie tatsächlich an. Geht man von der Verstromung fossiler Energieträger aus (der Problemkreis Kernenergie soll hier ausgeklammert bleiben), so hat eine Elektrowanne a priori einen deutlich schlechteren Wirkungsgrad als eine fossil direkt beheizte Glaswanne. Lediglich dann, wenn Elektrizität aus regenerativen Quellen (z.B. aus Wind-, Wasserkraftwerken) in ausreichendem Maß zur Verfügung stünde, würde die Umwelt tatsächlich entlastet. Aus demselben Grunde trägt auch das Schmelzen mit Sauerstoffflammen trotz des höheren thermischen Wirkungsgrads einer solchen Wanne nicht unbedingt zur Schonung der Umwelt bei. Zwar spart man eindeutig an Primärbrennstoff, aber diese Einsparung wird durch den hohen Bedarf an elektrischer Energie zur Darstellung des benötigten reinen Sauerstoffs mehr als zunichte gemacht. In der Gesamtbilanz ist "Oxyfuel" daher - zumindest unter den in Europa gegebenen Randbedingungen - kein Gewinn für Umwelt und Geldbeutel.

Die Quelle für Kohlenmonoxid (CO) im Abgas ist stets unvollständige Verbrennung, meist als Folge einer schlechten Ofenregelung, die direkt mit einer Verschlechterung des Wirkungsgrades einhergeht. Neben potenziell negativen Auswirkungen auf die Glasqualität (Bildung von braunen Reduktionsschlieren) und den heute noch unklaren Auswirkungen hoher Konzentrationen auf die Zstellungsmaterialien der Regeneratoren (Stichwort: 3R- Verfahren zur NO_x -Minderung) hat CO wegen seiner stark reduzierenden Eigenschaften auch Auswirkungen auf die Chemie des Abgases, beispielsweise auf Verdampfungsvorgänge (s. unten).

3. Stickstoff - Oxide = Stickoxide

Im Abgas von Glasschmelzwannen sind ausschließlich die Stickoxide NO und NO_2 enthalten. Andere Stickoxide (wie z.B. das als Lachgas bezeichnete N_2O) sind bei den hohen Temperaturen des Glasschmelzprozesses nicht stabil.

Quellen für diese kurz als NO_x bezeichneten Schadstoffe sind:

1. **Brennluft.** Bei hohen Temperaturen, oberhalb von etwa 1200°C , beginnen die Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle der Luft in merklichem Ausmaß miteinander zu reagieren. Bei diesem oft als "Luftverbrennung" bezeichneten Vorgang entsteht in einer komplizierten Reaktionskette (die stets mit der Aufspaltung eines Sauerstoffmoleküls beginnt) zunächst Stickstoffmonoxid (NO). Es wird aufgrund seiner Entstehung, rein durch Temperaturerhöhung, auch als "thermisches NO" bezeichnet, und ist normalerweise die hauptsächliche Quelle der von Glasschmelzöfen emittierten Stickoxide. Ein anderer, weitaus komplizierterer Entstehungsmechanismus läuft in der Flammenfront ab [1]. Das so entstehende Stickoxid wird als "Prompt-NO" bezeichnet. Es spielt allerdings in Glasschmelzwannen nur eine untergeordnete Rolle, weil die notwendigen sehr hohen Temperaturen normalerweise nicht erreicht werden. Stickstoffmonoxid reagiert erst beim Abkühlen auf unter 500°C mit weiterem Sauerstoff zum Stickstoffdioxid (NO_2), das daher im Abgas der Glasschmelzwannen stets in mehr oder weniger hoher Konzentration vorgefunden wird. NO_2 wiederum reagiert unter atmosphärischen Bedingungen weiter zur Salpetersäure, die ihrerseits einen Teil des sauren Regens ausmacht. Auf weitere Details der komplexen Atmosphärenchemie der Stickoxide kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.
2. **Nitratläuterung.** Nitrate zersetzen sich im Glasgemenge bei Temperaturen ab ca. 400°C unter Bildung von Stickoxiden und Sauerstoff. Im Wesentlichen reagiert der gebildete Sauerstoff mit Gemengebestandteilen (Sb_2O_3 , As_2O_3), während die Stickoxide entweichen und daher zur NO_x - Emission beitragen. Dieser Beitrag kann erheblich sein und bei der Spezialglasproduktion zu einer Verdoppelung der Emission führen. Eine Konkurrenzreaktion zu dieser gewollten Läu-terreaktion ist die Reaktion der Nitrate mit feinkörnigem Kohlenstoff, der beispielsweise von Natur aus in den Rohstoffen enthalten ist. Dabei zersetzen sich die Nitrate zu elementarem Stickstoff, so dass keine durch Nitrat bedingte NO_x -Emission auftritt. In der Praxis befindet man sich in der Regel zwischen den beiden Extremen.

3. **Chemisch gebundener Stickstoff im Brennstoff.** Erdgas enthält normalerweise keinen gebundenen, sondern bis zu 15% molekularen Stickstoff (holländisches Erdgas). Dieser verhält sich chemisch wie der Luftstickstoff. Schweröl dagegen kann chemisch gebundenen Stickstoff enthalten, der schon bei niedrigen Temperaturen "verbrennt". Diese Stickstoffquelle liefert daher einen quasi konstanten Grundbeitrag zur gesamten NO_x -Emission. Enthält das Öl beispielsweise 0.1% Stickstoff, ergibt sich rechnerisch ein Beitrag von rund $250 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NO}_x$.

Bei der Bildung der Stickoxide in der Gasphase des Glasschmelzofens ist die Temperatur ein entscheidender Einflussfaktor. Dies hat zwei Gründe. Erstens steigt mit zunehmender Temperatur die durch die Thermodynamik bestimmte Gleichgewichtskonzentration exponentiell an (Bild 1). Beträgt sie bei 1700°C beispielsweise 2000 mg/Nm^3 , ist sie bei 2000°C schon rund doppelt so hoch. Zweitens beschleunigt sich auch die Gleichgewichtseinstellung ("Kinetik" der Reaktion; Bild 2). Beträgt die notwendige Zeit bei 1700°C noch ca. 7 Sekunden, sind es bei 2000°C schon weniger als 3 Sekunden. Es ist daher bekannt, dass eine möglichst niedrige und gleichmäßige Temperatur des Ofenraums erheblich zur Absenkung der NO_x -Emissionen beiträgt.

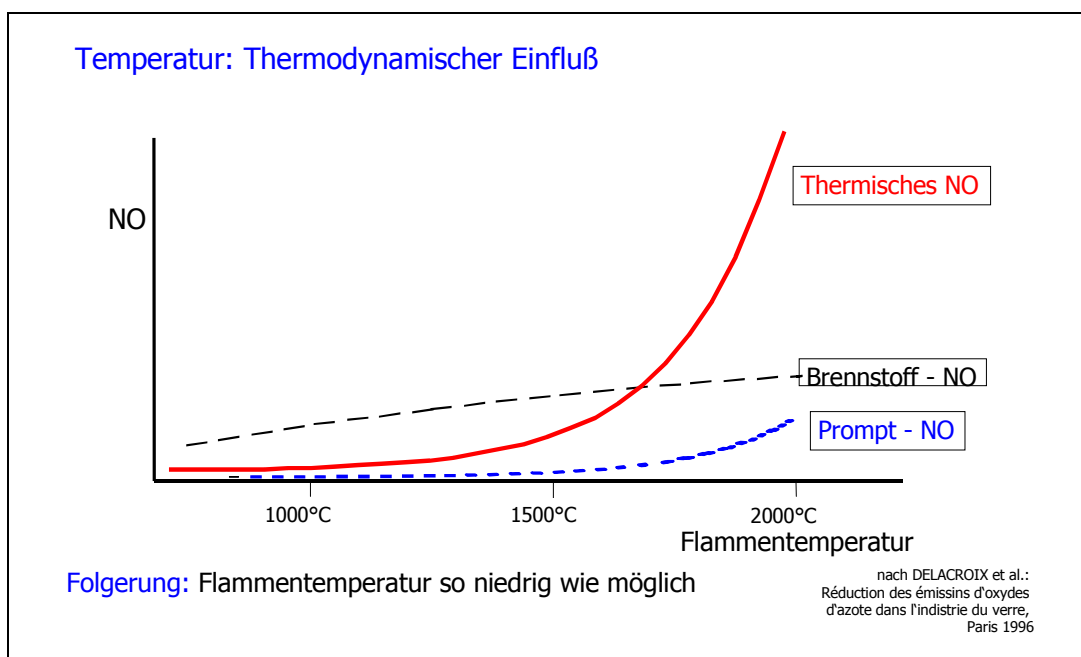


Bild 1

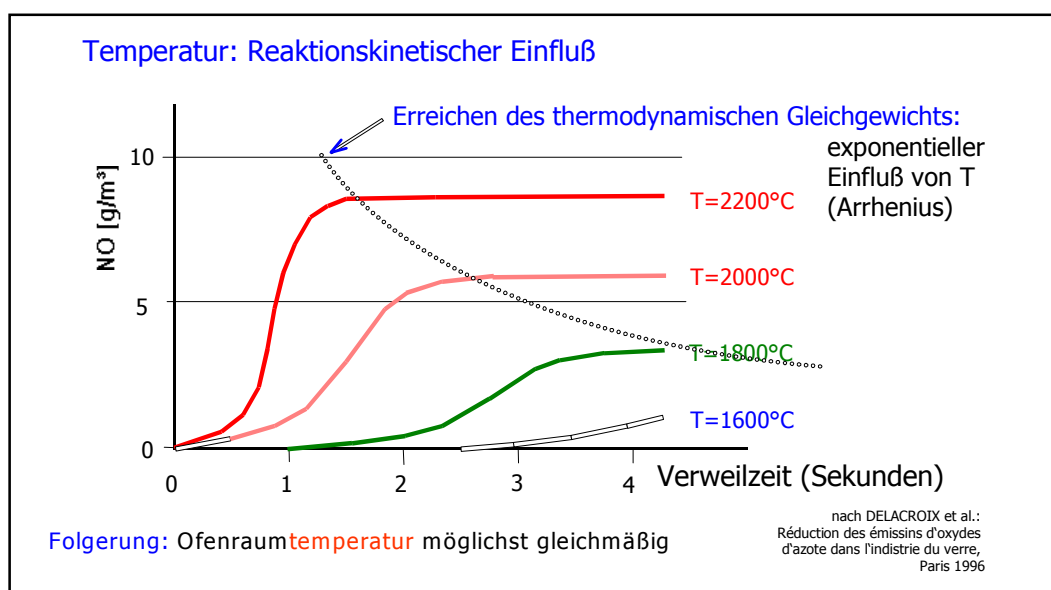


Bild 2

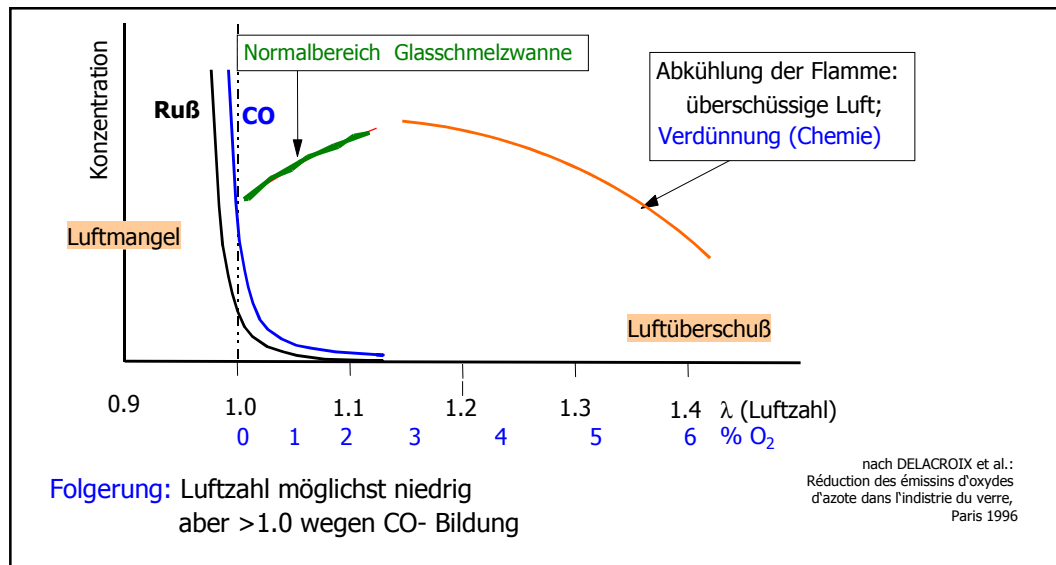


Bild 3

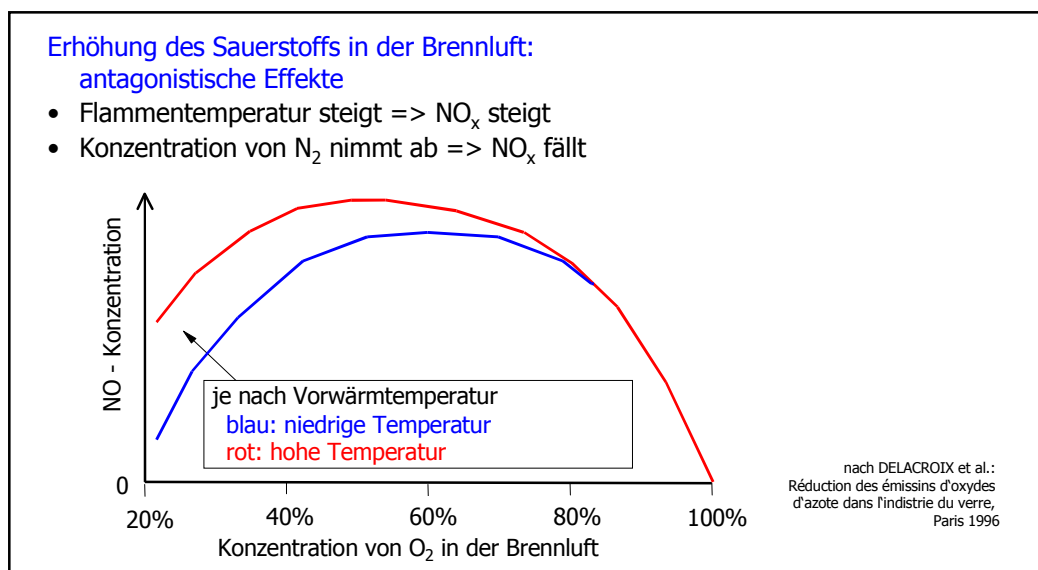


Bild 4

Der zweite bedeutende Einflussfaktor ist der Luftfaktor (Luftzahl) λ . Man versteht darunter das Verhältnis zwischen dem tatsächlich zugeführten Sauerstoff und dem mindestens für die stöchiometrische Verbrennung notwendigen Sauerstoff. Glaswannen werden üblicherweise mit leicht überstöchiometrischen Flammen gefahren ($\lambda = 1,02 \dots 1,10$). Da sich in diesem Bereich die Flammentemperatur mit zunehmendem λ erhöht², und außerdem für die Reaktion zunehmend mehr freier Sauerstoff zur Verfügung steht, steigen auch die NO_x-Emissionen stark an. Nahstöchiometrische Fahrweise ist daher im Sinne einer niedrigen NO_x-Emission unabdingbar. Andererseits sollte aber aus Qualitätsgründen eine unterstöchiometrische Fahrweise vermieden werden, die mit einer Bildung von Kohlenmonoxid einhergeht und die erwähnten Probleme verursachen kann (Bild 3).

Die Erhöhung des Sauerstoffgehalts in der Brennluft (Bild 4) hat zwei gegenläufige Auswirkungen. Einerseits steigt die Flammentemperatur, da weniger "Ballast"- Stickstoff aufgeheizt werden muss. Daher steigt die NO_x-Konzentration der Flamme an und beginnt erst oberhalb von 50% O₂ in der Brennluft wieder abzusinken. Diese Verminderung der NO_x-Emission ist auf das Absinken der Stickstoffkonzentration zurückzuführen, so dass weniger N₂ zur Reaktion zur Verfügung steht. Der letztgenannte Effekt spielt aber erst dann eine entscheidende Rolle, wenn man im Bereich der "Oxyfuel"- Beheizung angekommen ist und praktisch keine Luft mehr zugeführt wird.

² Das wärmetechnische Maximum liegt nach den gängigen Lehrbüchern etwa bei $\lambda = 1,03$. Darunter ist die technische Verbrennung unvollständig. Darüber kühlt die überschüssige Luft. Im konkreten Fall hängt die Lage des wärmetechnischen Maximums von Ofentyp ab.

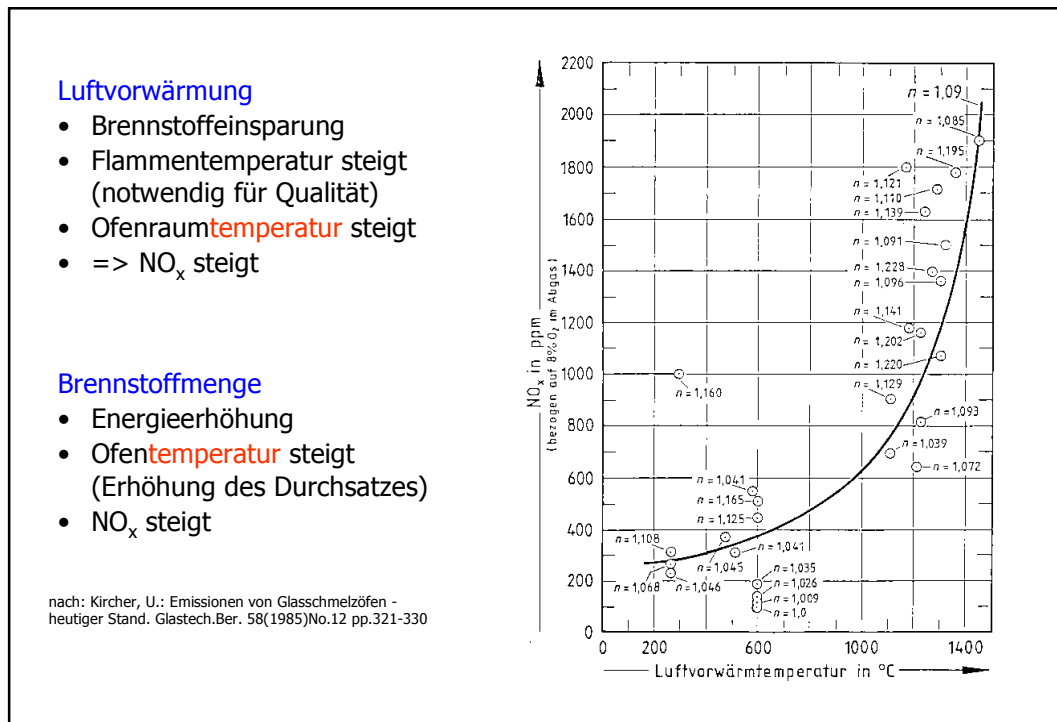


Bild 5

Sowohl die Erhöhung der Vorwärmtemperatur der Brennluff (Stichworte: Regenerator, Rekuperator; Bild 5), als auch die Erhöhung des Gesamtenergieeintrags in eine gegebene Glaswanne führen i.d.R. über die Erhöhung der Brennräumtemperatur zu einer Erhöhung der NO_x-Emission. Dabei spielen die oben erwähnten Mechanismen eine entscheidende Rolle.

Auch die Art des Brennstoffs hat einen eindeutigen Einfluss. Da Ölflammen aufgrund der enthaltenen Rußpartikel im Infraroten stärker strahlen als Gasflammen, erfolgt ein besserer Energieübergang in die Glasschmelze. Um dieselbe Glastemperatur zu erhalten, muss daher die Gasflamme selbst eine höhere Temperatur aufweisen als die Ölflamme. Die Konsequenz daraus ist eine höhere spezifische NO_x-Emission. Andererseits ist das Verbrennen von Öl stets mit einer Erhöhung der SO_x-Emission verbunden, da Schweröl, im Gegensatz zum Erdgas, bis zu 1% Schwefel³ enthält. Man treibt hier gewissermaßen den Teufel mit dem Beelzebub aus, da man eine Emissionsart durch eine andere teilweise ersetzt; über die Wichtungsfaktoren kann man trefflich streiten. Die SO_x-Emissionen können in der Absorptionsstufe vor den - wie bereits erwähnt - praktisch überall installierten Abgasfiltern mit verhältnismäßig geringem Aufwand reduziert werden. Die sekundäre NO_x-Reduktion ist dagegen nur mit hohem technischem Aufwand machbar (Stichworte: SCR = selective catalytic reduction; SNCR = selective non-catalytic reduction; reburning = NO_x-Reduktion durch Zufuhr von zusätzlichem Brennstoff ins Abgas).

Da aber eine Glasproduktion ganz ohne Emissionen technisch nicht möglich ist, muss von Fall zu Fall abgewogen werden, welche davon schwerer wiegt. Nicht zu vergessen ist in diesem Zusammenhang auch der enorme Umweltnutzen insbesondere des Flach- und Isolierglases, der zu einer ganz wesentlichen Energieeinsparung bei seiner Anwendung führt, z.B. als thermische Isolation beim Wohnungsbau, und der den potenziellen Umweltschaden bei seiner Produktion stark überwiegt.

³ in Deutschland zulässige Grenze; "technisch machbar" sind auch wesentlich höhere Konzentrationen

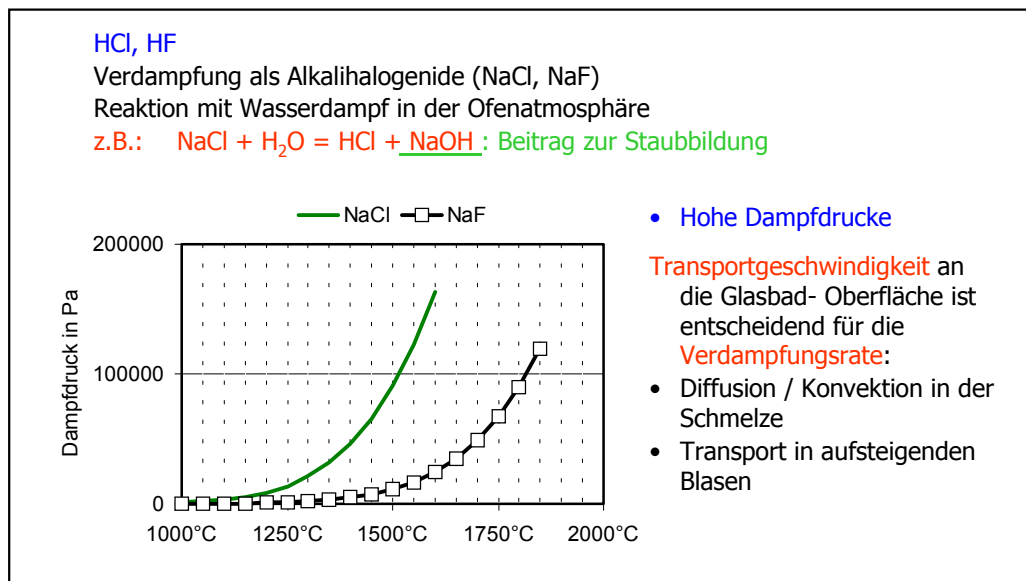


Bild 6

4. Staub

Neben der NO_x -Frage ist in jüngerer Zeit auch die Frage der Staubemission der Glasöfen wieder aktuell geworden, nachdem hier lange Zeit keine Diskussionen mehr aufgekommen waren. Zwar sind in Deutschland alle größeren und die überwiegende Zahl der kleineren Glasöfen mit Staubfiltern ausgerüstet, die sehr zuverlässig arbeiten und häufig mehr als 99% des zugeführten Staubs abscheiden. Andererseits ist eine heftige Diskussion über das krebserzeugende Potenzial der Quarz-(fein-) Stäube entbrannt [2]. Des Weiteren ist die Feinstaubproblematik wegen der mit ihr verbundenen Gesundheitsgefährdung ein aktuelles Diskussionsthema [3].

Eventuell emissionsrelevante Stäube entstehen bei der Glasproduktion im Glasofen selbst. Vier hauptsächliche Einflussgrößen auf die Staubbildung sind bekannt:

1. **Die direkte Verstaubung** ("carry-over") trägt nur etwa 10% zum Gesamtstaub bei. Gründe sind das Mitreißen feinkörniger Gemengebestandteile, beispielsweise durch die Flammen, und die Dekrepiration des Dolomits (größere Körner im Gemenge "explodieren"). Man findet daher praktisch immer Magnesium- und Calciumoxid (bzw. -sulfat) aus dem Dolomit sowie SiO_2 aus dem Sand in den Wannenstäuben.
2. **Aschenbildung** aus dem Brennstoff. Während Erdgas nahezu aschenfrei verbrennt, enthält Schweröl in der Regel aschenbildende Bestandteile. Man findet daher im Wannenstaub schwerölbeheizter Öfen im Unterschied zu dem aus gasbefeuerten Wannen typischerweise bis zu einigen Prozenten Nickel- und Vanadiumoxid.
3. **Die Glas- bzw. Gemengezusammensetzung.** Man weiß seit langem [4], dass ein erhöhter Sulfatgehalt des Gemenges nicht nur eine Erhöhung der SO_2 -Emission, sondern auch der Staubemission zur Folge hat. Daneben spielen der Alkaligehalt (der Dampfdruck der flüchtigen Alkalihydroxide, wie NaOH oder KOH, nimmt mit der Konzentration des Oxids im Glas zu) und der Gehalt an bestimmten Verunreinigungen (Halogene, Bild 6; Blei, Zink u.a.) eine Rolle.

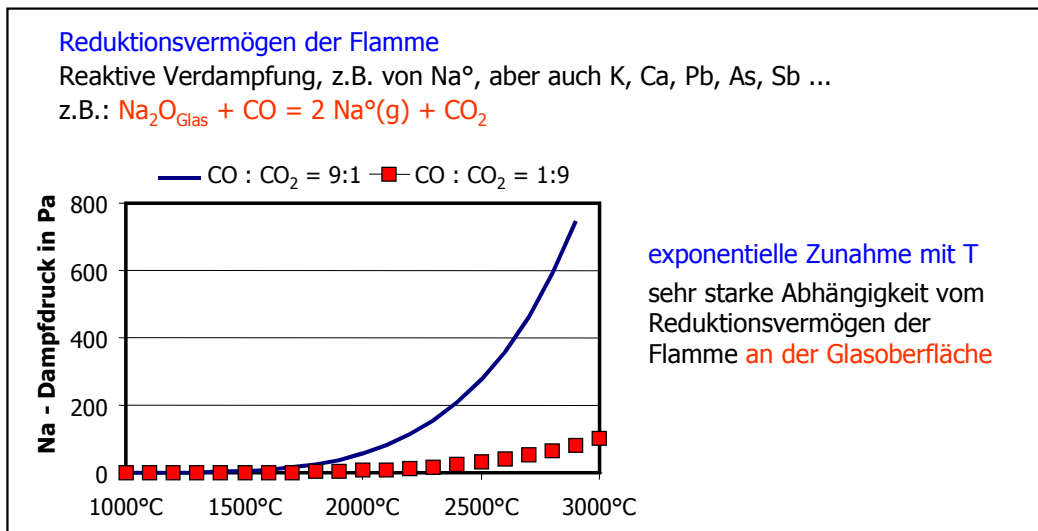


Bild 7

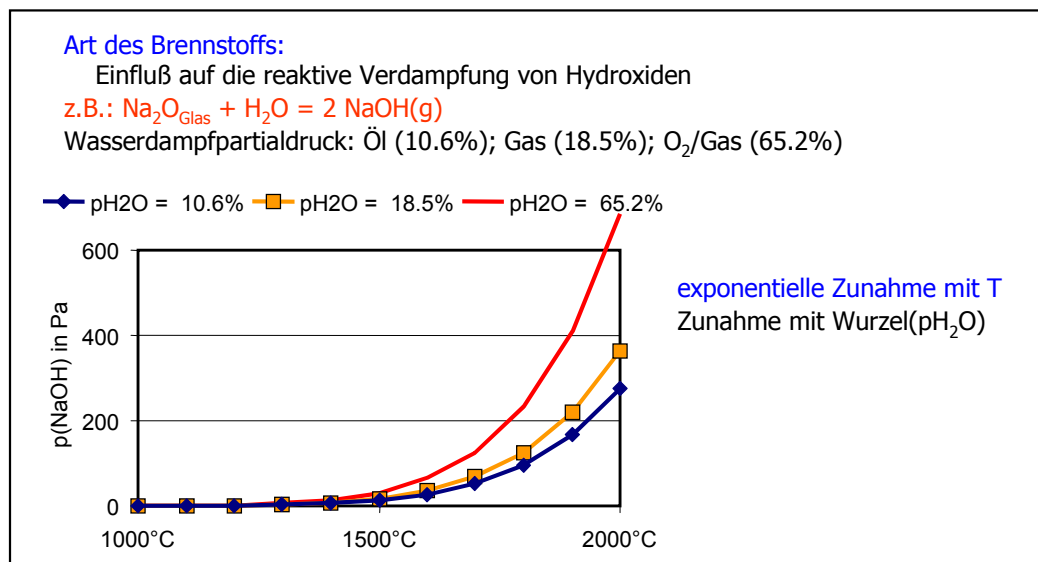


Bild 8

4. **Die Flammenführung.** Berührt die Flamme die Glasoberfläche, wird letztere sehr stark aufgeheizt. Die Temperaturerhöhung verursacht einen exponentiellen Anstieg aller Verdampfungsvorgänge. Daneben bewirkt die erhöhte Gasgeschwindigkeit (Impuls der Flamme) eine vermehrte Verdampfung, da die Sättigung ab- und damit die Verdampfungsgeschwindigkeit zunimmt. Zunehmendes Reduktionsvermögen (Bild 7) der Flamme verursacht eine Zunahme der reduktiven Verdampfung (elementares Natrium, Kalium, Blei u.a.). Die Zunahme des Wassergehalts der Flamme (Oxyfuel; Bild 8) bewirkt eine Steigerung der Verdampfung der flüchtigen Hydroxide (z.B. NaOH, KOH), die allerdings wegen der Abhängigkeit von der Quadratwurzel des Wasserdampfpartialdrucks nicht so stark ist wie der Einfluss der Temperatur.

Da die im Ofenraum entstehenden Stäube überwiegend durch Kondensation aus der Gasphase entstehen, sind sie sehr feinkörnig. Es wurde ein mittlerer Korndurchmesser von 0,7 µm gemessen [5]. Von der chemischen Zusammensetzung her bestehen sie im Wesentlichen aus Natriumsulfat (bis über 90%). Eine besondere Rolle kommt daher dem Absorptionsmittel der Abscheideanlagen zu. Es absorbiert nicht nur einen Teil der sauren Gase aus dem Abgas und schützt daher die Filteranlage vor Korrosion, sondern trägt auch wesentlich zur Agglomeration der feinen Primärstäube bei. Bei Filterstäuben aus Elektrofiltern haben wir selbst eine mittlere Korngröße von 7 µm gemessen, also das Zehnfache des Durchmessers der Wannestäube.

Es muss festgestellt werden, dass wir über die Eigenschaften des nicht abgeschiedenen Staubs nur wenig wissen (Bild 9). Hier ist ein eben angelaufenes HVG-/AIF-Projekt ["Untersuchung der Feinstaubemission von Glasschmelzöfen mit einem neu entwickelten Kaskadenimpaktor"] sehr nützlich, da es darauf angelegt ist, eben diese Wissenslücke zu schließen.

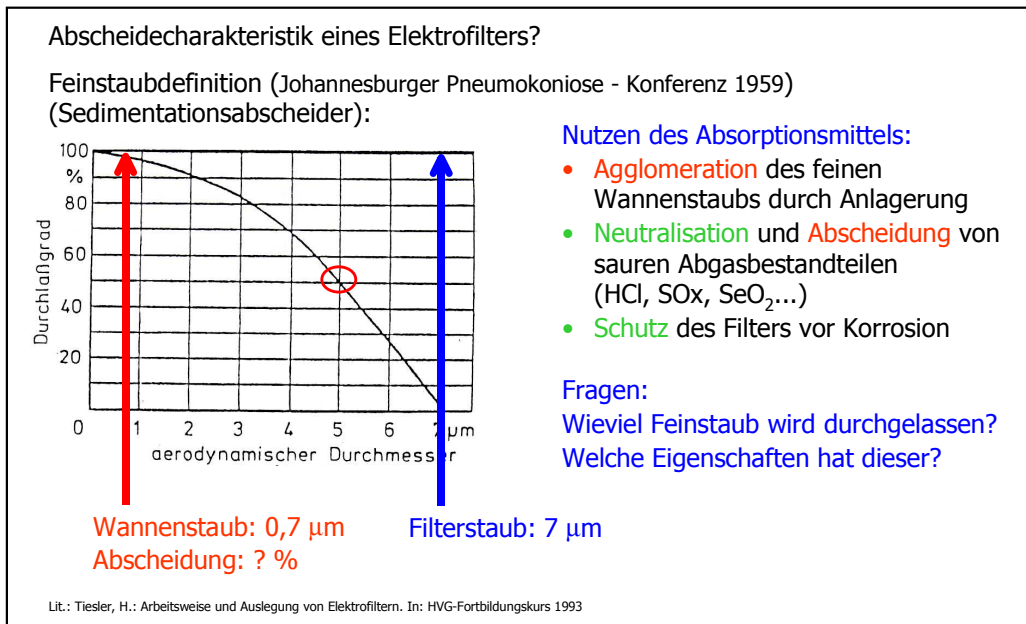


Bild 9

3. Literatur

- [1] Entdecker: FENIMORE
- [2] STIER, O.: Stand der Diskussion zur Krebsgefährdung durch Quarz - Vortrag v. d. Fachausschuß III d. DGG (Glasrohstoffe und Glasschmelze) - Vortrag v. d. Fachausschuß II d. DGG (Ofenbau und Wärmewirtschaft - Feuerfeste Baustoffe und Fachausschuß IV: Glasmaschinenteknik und Formgebung; 2000
- [3] BRÖCKER, G., et al.: Feinstaubemission - Eine Herausforderung für die Luftreinhaltung. Jahresbericht 1999, Landesumweltamt NRW, pp. 35-56
- [4] z.B.: GEBHARDT, F.: Emissionen von Glasschmelzwannen und deren Minderung durch schmelztechnische Maßnahmen. Glastechn. Ber. 59(1986)n°12 pp.344-349
- [5] Autor unbekannt: Reinigung von Glaswannen- Abgasen. Prospekt, LURGI AG, Frankfurt a.M. 1. / 2. Aufl. 1985 / 1992

Weitere Literaturstellen (ohne Anspruch auf Vollständigkeit):

AL-HALBOUNI, R., Sonntag, R., Giese, R.: Einfluß der Abgasrezirkulation auf Bildung und Reduzierung von NOx in Gasflammen. Gaswärme international 45(1996)No.10 pp.462-466

BARKLAGE-Hilgefort, H., Sieger, W.: Primary measures for the NOx reduction on glass melting furnaces. Glastechn. Ber. 62(1989)5 pp.151-157

BARKLAGE-Hilgefort, H., Kircher, U.: Zusammenhang zwischen dem Energieverbrauch und dem Emissionsverhalten von Glasschmelzwannen. Radex-Rundschau (1988)n°4 pp.669-689

BEERKENS, R., Muysenberg, H.: Comparative study on energy-saving technologies for glass furnaces. Glastechn. Ber. 65(1992)8 pp.216-224

BESCHORNER, F.: Quarzfeinstaub-Situation in der keramischen und Glasindustrie. Keramik und Glas 2001 n°5 pp.11-13

BRULIN, J.L., Delacroix, F., Laffont, P., Tackels, G.: Un four float réduit ses rejets de NOx à un niveau proche de 500 mg/Nm³ ou 1 kg/t de verre par des mesures primaires. Verre 4(1998)No.3 pp.6-11

CARDUCK, E., KASPER, A., KÜSTNER, D.: Influence of raw materials and batch formula on the emission of flat glass tank furnaces. Proceedings of the XV. ICG, © I.V. Grebenshchikov Institute of silicate chemistry Academy of Sciences of the USSR, Leningrad 1989, Volume 3a, pp.179-184

DELACROIX et al.: Réduction des émissins d'oxydes d'azote dans l'industrie du verre, Paris 1996

DELACROIX, F., TACKELS, G., BARLIER, JJ., UGINET, P.: Les émissions d'oxyde d'azote d'un four à boucle en dessous de 500 mg/Nm³ chez SG Desjonquères. Verre 5(1999) no.4, pp.13-15

DUO, W., et al.: Kinetics of the gas-phase reaction between NO, NH₃ and O₂. Canadian Journal of Chemical engineering 70(1992) pp.1014-1020

GULDNER, K.: Kanzerogenität von Quarzfeinstaub. Keramik und Glas 2001 n°5 pp.7-10

IATRIDES, J.Y., et al.: French all-oxygen conversion trials. Glass International, March 1993, p.5-6

- OSHI, M.L., et al.: Cost-effective NO_x reduction using oxygen-enriched air-staging on regenerative glass furnaces. 55th Conference on Glass Problems, Nov. 1994, pp.156-168
- KIRCHER, U.: Zur Problematik der gravimetrischen Staubemissionsmessung an Glasschmelzöfen. Glastechn.Ber. 57(1984)n°8 pp.201-207
- KIRCHER, U.: NO_x-Minderung von Glasschmelzöfen. Gaswärme international 42(1993)No.1 pp.14-21
- KIRCHER, U.: Selenemissionen von Glasschmelzöfen und Möglichkeiten ihrer Abscheidung. HVG-Mitteilung 1777; Vortrag FA6, 1991
- LECKNER, B., et al.: Influence of additives on SNCR of NO with NH₃ in circulating fluidised bed boilers. Ind. Eng. Chem. Res. 30(1991) pp.2396-2404
- NECKEL, H.: In-situ-Messung der Ammoniak-Konzentration in Rauchgasen. Chem.Ing.Tech.63(1991)No.8 pp.844-846
- GEBHARDT, F., Carduck, E., Arnolds, J.: Chloridemissionen von Glasschmelzwannen. Glastechn. Ber. 51(1978)6 pp.
- PRÖSE, Ch., et.al.: Verschleiß von Feuefestmaterial unter reduzierenden Bedingungen. Vortrag 73. Glastechn. Tagung Halle 1999, Kurzreferate.
- RENTZ, O., et al. (im Auftrag des Umweltbundesamts): Massnahmen zur Emissionsminderung bei stationären Quellen in der BRD. Kap. 5.6.2: Glasherstellungsverfahren. DFIU, Karlsruhe 1998, pp.156-175
- ROGGENDORF, H., Waldecker, G.G., Scholze, H.: Zusammensetzung der Abgase hinter Glasschmelzwannen. Glastechn. Ber. 56(1983)8 pp.218-227
- SCALET, B.M.: Chemical nature of dust emissions from soda-lime glass production and their environmental impact. International Glass Journal (1998)No.97 pp.55-54
- SCALET, B.M.: The reduction of environmental impact by the glass industrie - achievements and future perspectives. International Glass Journal (1999)No.102 pp.181-184
- SCHMALENBACH, B.: Einfluß von reduzierender Atmosphäre auf das Korrosion vo FF. Material in Regeneratoren von Glasschmelzöfen. Vortrag FA2, Würzburg Oktober 2001
- SCHOLZE, H., Tünker, G., Conradt, R.: Verdampfung von Fluor aus Glasschmelzen und beim Einschmelzprozeß. Glastechn. Ber. 56(1983)n°6/7 pp.131-137
- SHULVER, I.: New developments in NO_x control - The Pilkington "3R" process. Glastechn. Ber. 67(1994)11 pp.318-321
- TRIER, W.: Recycling of filter dust in glass melting furnaces - a theoretical study. Glastechn. Ber. 60(1987)n°7 pp.225-233
- WÜNNING, J.A., Wünnung, J.G.: Flameless oxidation to reduce thermal NO-Formation. Prog. Energy Combust. Sci. (Elsevier 0360-1285/97) Vol.23(1997), pp.81-94