

## HVG-Mitteilung Nr. 2033

Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke

H. Müller-Simon, U. Kircher, K.-H. Gitzhofer  
Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e.V., Offenbach

### 1. Einleitung

Massengläser wie Behälter-, Flach- und Fasergläser werden heute ausschließlich mit Hilfe schwefelhaltiger Verbindungen geläutert. 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. In den vergangenen zwei Jahren wurde bei der HVG ein Forschungsvorhaben mit der Zielsetzung durchgeführt, den Schwefeleinsatz auf die für eine ausreichende Läuterung erforderliche Menge zu reduzieren. Mit Hilfe von Schwefelbilanzen sollte der Schwefelverlust aus der Gemengereaktion als Funktion der schmelztechnologischen Randbedingungen wie Wannentyp, Zusammensetzung der Verbrennungsgase im Einlegebereich, Scherbenanteil etc. untersucht werden. Hieraus sollen Wege erarbeitet werden, die benötigte Läutermittelmenge, die mit Online-Sensoren in der Glasschmelze überwacht werden kann, mit möglichst geringen Verlusten durch die Gemengereaktion bzw. Wechselwirkung mit der Ofenatmosphäre bereitzustellen. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden 12 Schwefelbilanzen an 5 regenerativ beheizten Querbrennerwannen und 3 regenerativ beheizten U-Flammenwannen erstellt. An den Wannen wurde Floatglas, Bauglas und verschiedenfarbige Behältergläser hergestellt.

### 2. Durchführung der Messungen

Bild 1 skizziert die relevanten Schwefelmassenströme im Glasschmelzaggregate. Der Eintrag erfolgt über das Gemenge und im Falle schwerölbefeuert Aggregate über den Brennstoff. Der Austrag erfolgt über das Abgas und die Glasschmelze. Für die Erstellung der Schwefelbilanzen können abgasseitig zwei Systemgrenzen festgelegt werden, zwischen Oberofen und Regenerativkammern oder zwischen Regenerativkammern und Kamin. Bei der Erstellung der hier dokumentierten Schwefelbilanzen wurden beide Systemgrenzen kontrolliert.

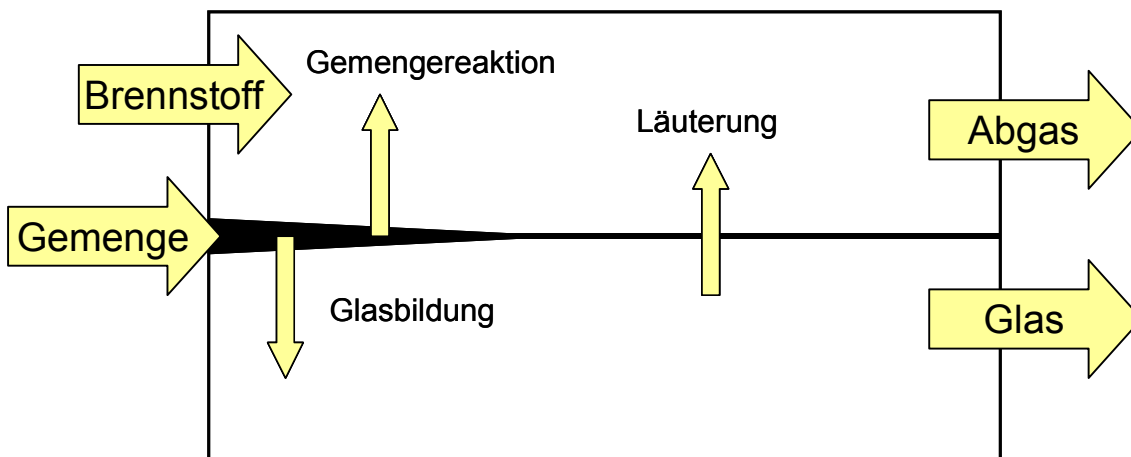


Bild 1: Hauptschwefelmassenströme im Glasschmelzprozess.

## Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate

Wanne	A	A	A	A	A	B	C	C	D
Glasfarbe	braun	braun	braun	weiß	weiß	weiß	grün	grün	weiß
Durchsatz in t/d	302	297	304	286	291	k.A.	233	196	320
Scherbenanteil in %	67,5	67,5	64,3	65,2	65,3	28,5	69,6	65	67,5
Flächenbelastung in t/m <sup>2</sup> d	3,02	2,98	3,04	2,86	2,91	2,7	2,91	2,45	3,2

Tabelle 1: Kenndaten der untersuchten regenerativ querbeheizten Glasschmelzwannen.

Wanne	E	F	F	G
Glasfarbe	weiß	weiß	weiß	braun
Durchsatz in t/d	136	370	367	249
Scherbenanteil in %	40	68,6	70,5	76,5
Flächenbelastung in t/m <sup>2</sup> d	2,44	2,96	2,94	2,49

Tabelle 2: Kenndaten der untersuchten regenerativ beheizten U-Flammenwannen.

Bei hohen Temperaturen liegen die Schwefeloxide im Abgas gasförmig als SO<sub>2</sub> oder SO<sub>3</sub> vor. Die SO<sub>x</sub>-Konzentrationen wurden luft- und abgasseitig am Kammerkopf nasschemisch nach dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Thorin-Verfahren ermittelt. Die separate Bestimmung der SO<sub>3</sub>-Konzentration im Abgas scheiterte an den extremen Temperaturen am Messort. Zu Kontrollzwecken wurde der SO<sub>2</sub>-Gehalt auch physikalisch mit einem Infrarotabsorptionsgerät kontinuierlich gemessen. Zeitgleich zu den Messungen im Kammerkopf wurde der SO<sub>x</sub>-Gehalt der Abgase im Abskanal zwischen der Umsteueranlage und der Abgasreinigungsanlage nasschemisch und physikalisch gemessen. An dieser Messstelle wurde außerdem der Gesamtstaubgehalt der Abgase gemessen, dessen SO<sub>3</sub>-Anteil anschließend analysiert wurde. Die Bilanz wurde mit SO<sub>3</sub>-Bestimmungen im Brennstoff, in den Rohstoffen und im produzierten Glas vervollständigt.

### 3. Experimentelle Ergebnisse

In Tabelle 1 und 2 sind die wichtigsten Betriebsdaten der untersuchten Schmelzwannen zusammengestellt. Die Ergebnisse der Schwefelbilanzmessungen zeigen die Tabellen 3 und 4. Die letzte Zeile der Tabellen 3 und 4 gibt die Abweichung zwischen Schwefeleintrag und Schwefelaustrag in den Oberofen an. Das Spektrum reicht von nahezu aufgehenden Bilanzen bis zu Abweichungen in der Größenordnung von 15 %. Bei den Bilanzen mit den höchsten Abweichungen wurden während der Messungen, die sich zum Teil über zwei Tage erstreckten, bzw. unmittelbar vor der Messung, nennenswerte Änderungen im Schmelzbetrieb vorgenommen, bei denen mit Sicherheit Auswirkungen auf die Schwefel-

emissionen angenommen werden können. In diesen Fällen muss davon ausgegangen werden, dass kein stationärer Zustand vorlag. Insgesamt unterliegen die Abweichungen aber einer statistischen Verteilung mit einem Mittelwert bei +0,65 %, d. h. die Bilanzen zeigen insbesondere im Hinblick auf die Komplexität der Messaufgabe und den erschwerten messtechnischen Randbedingungen am industriellen Glassmelzaggrat eine hervorragende Qualität.

Die Wahl der Systemgrenze hatte einen unerwarteten Einfluss auf die Bilanzierung. Die Verbrennungsluft wies nach dem Austritt aus der Regenerativkammer immer eine messbare Schwefelfracht auf (s. Tab. 3 und 4). Die mit der Luft eingebrachte Schwefelmenge beträgt bis zu 12 % des in den Oberofen eingetragenen Schwefelmassenstroms. In der gleichen Größenordnung wurden bei den abgasseitigen Messungen hinter den Regenerativkammern systematisch geringere Schwefelmassenströme als im Kammerkopf gemessen. Die Regenerativkammern wirken demnach als Schwefelpuffer. Diese Pufferung ist möglicherweise eine Erklärung für die großen Differenzen in den Schwefelbilanzen nach Änderungen in der Betriebsführung.

Wanne	A	A	A	A	A	B	C	C	D
Glasfarbe	braun	braun	braun	weiß	weiß	weiß	grün	grün	weiß
Gemenge	11,36	11,37	8,21	8,51	7,93	37,75	10,83	9,70	12,22
Scherben	1,68	1,65	3,63	5,57	5,83	6,06	4,24	2,93	5,78
Luft	2,20	2,58	1,42	1,27	2,00	0,18	2,81	2,11	1,46
Brennstoff	12,30	14,08	13,01	11,83	12,11	0	10,64	9,49	14,46
Austrag Kammerkopf	28,51	31,05	23,29	19,72	22,62	27,13	23,0	23,03	27,78
Austrag Fuchs	24,63	26,22	23,41	19,74	17,41	27,96	21,32	17,54	21
Glas	1,64	1,61	1,71	7,72	8,39	17,33	2,33	1,96	6,68
Schwefelverlust Gemenge-Glas	88,2	88,2	85,9	43	38,7	60,5	84,6	84,5	62,8
Eintrag Oberofen	27,54	29,68	26,27	27,18	27,87	43,81	28,52	24,23	33,92
Austrag Oberofen	30,15	32,66	25,00	27,44	31,01	44,58	25,33	25,00	34,46
Abweichung in %	+9,5	+10	-4,8	+1,0	+11,3	+1,8	-11,2	+3,2	+1,6

Tabelle 3: Schwefelmassenströme in verschiedenen regenerativ querbeheizten Glasschmelzwannen, Angaben in kg S/h.

## Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate

Wanne	E	F	F	G
Glasfarbe	weiß	weiß	weiß	braun
Gemenge	4,63	13,54	14,39	6,00
Scherben	1,3	6,03	5,99	3,10
Luft	0,03	1,54	1,44	2,4
Brennstoff	0	6,53	6,1	9,87
Austrag Kammerkopf	2,77	19,38	16,14	19,52
Austrag Fuchs	2,75	18,59	15,72	17,08
Glas	3,24	8,2	7,4	2,1
Schwefelverlust Gemenge-Glas	54,2	57,9	63,7	88,8
Eintrag Oberofen	5,96	27,64	27,91	21,37
Austrag Oberofen	6,01	27,58	23,53	21,62
Abweichung in %	+0,8	-0,2	-15,7	+1,2

Tabelle 4: Schwefelmassenströme in verschiedenen regenerativ beheizten U-Flammenwannen, Angaben in kg S/h.

Die Differenz zwischen den im Kammerkopf gemessenen Schwefelmassenströmen und den Schwefelmassenströmen, die dem Oberofen über den Brennstoff und die vorgewärmete Luft zugeführt werden, ist gleich dem Schwefelmassenstrom aus dem Gemenge und der Glasschmelze in den Oberofen, d. h. die prozessbedingt freigesetzte Schwefelmenge. In Bild 3 ist der Schwefelmassenstrom aus dem Gemenge und der Glasschmelze bezogen auf die hergestellte Glasmenge gegen den mit dem Gemenge einschließlich der Scherben eingetragenen Schwefel aufgetragen. Danach ergibt sich ein proportionaler Anstieg der emittierten Schwefelmenge mit zunehmendem Schwefeleintrag über das Gemenge, dessen Steigung von der Glasfarbe abhängt. Der Wannentyp, die Flächenlast und der Scherbenanteil zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Schwefelfreisetzung. Allerdings variieren weder die Flächenlast noch der Scherbenanteil bei den untersuchten Aggregaten in nennenswertem Umfang. Den größten Einfluss auf die Emissionen hat neben der zugeführten Schwefelmenge die Glasfarbe. So zeigen braune und grüne Gläser deutlich höhere Schwefelverluste als weiße Gläser, d. h. der Schwefelverlust ist bei reduzierend eingestellten Gläsern höher als bei oxidierend eingestellten Gläsern.

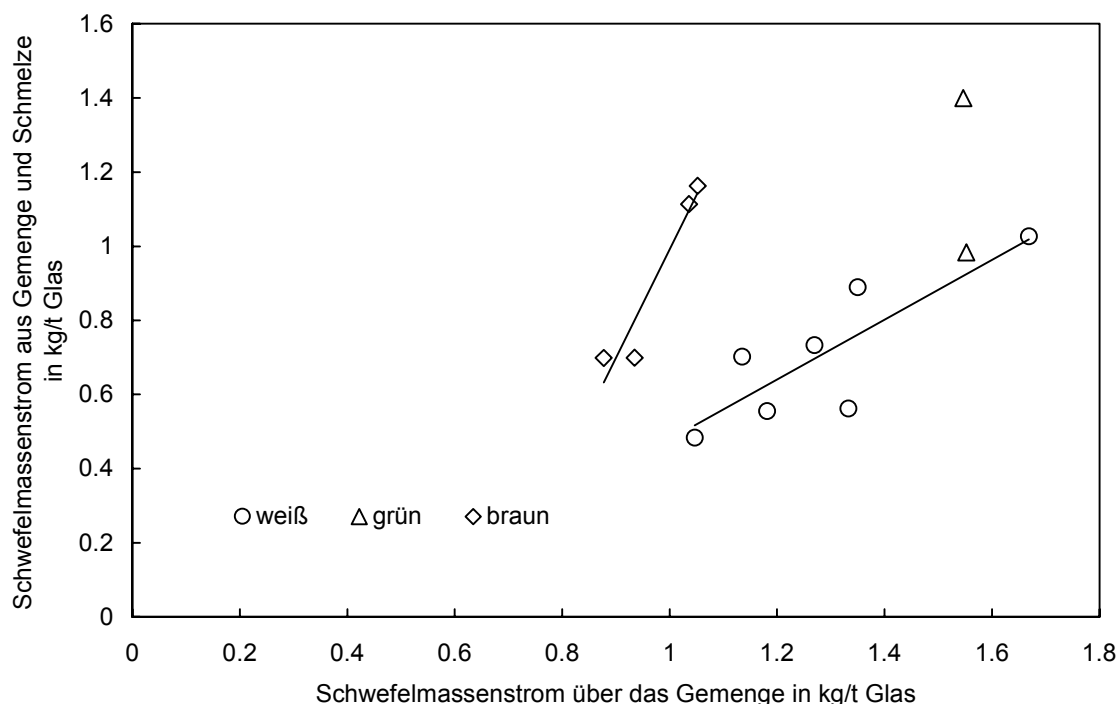


Bild 3: Spezifischer Schwefelmassenstrom aus dem Gemenge und der Glasschmelze in den Oberofen in Abhängigkeit von dem mit dem Gemenge eingebrachten spezifischen Schwefelmassenstrom.

In Bild 4 wurde diese Abhängigkeit weiter analysiert. Dazu wurden die CSB-Redoxzahlen der eingebrachten Gemenge berechnet. Die CSB-Redoxzahl berechnet, wie die herkömmliche Redoxzahl, eine Maßzahl für den Oxidationszustand bezogen auf eine feste Menge erschmolzenes  $\text{SiO}_2$ , legt jedoch für jede Gemengekomponente den chemischen Sauerstoffbedarf zu Grunde. Das hat den Vorteil, dass auch der Einfluss der Scherben einbezogen wird. Allerdings sind dem enge Grenzen gesetzt, wenn der chemische Sauerstoffbedarf, wie in den vorliegenden Fällen, nur geschätzt werden kann. Immerhin lassen Erfahrungswerte eine näherungsweise Abschätzung der reduzierenden Wirkung von Eigen- und Fremdscherben zu.

Nach Bild 4 nimmt die Schwefeleinbindung mit abnehmender CSB-Redoxzahl, d. h. zunehmend reduzierender Einstellung des Gemenges, ab. Offensichtlich ist die Reaktion zwischen Sulfat und Kohle für die Schwefelfreisetzung verantwortlich:



Die Reduktion des Natriumsulfat läuft im Gemenge nur in nennenswertem Umfang ab, wenn CO in der Atmosphäre vorhanden ist. CO entsteht nach der Zersetzung der Carbonate durch die Reaktion des  $\text{CO}_2$  mit der Kohle.

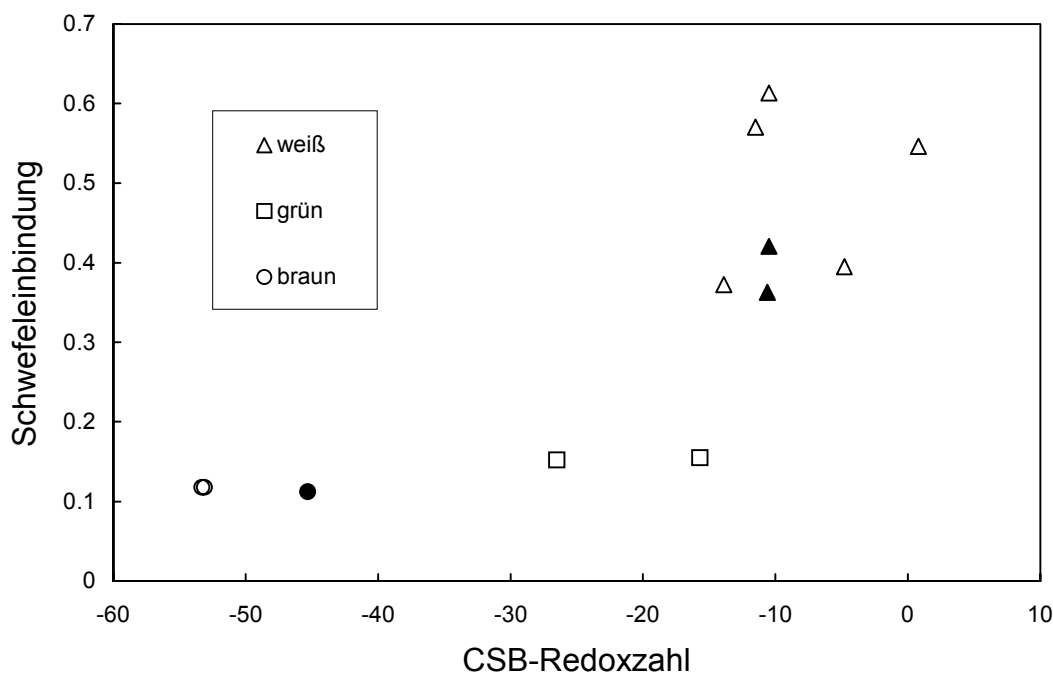


Bild 4: Abhängigkeit der Schwefeleinbindung vom Oxidationszustand des Gemenges.

Primäres Ziel des Forschungsvorhabens war die Zuordnung der Schwefelemissionen zu den einzelnen Prozessschritten. Hierfür eignen sich querbeheizte Wannen besonders gut. An diesem Wannentyp lassen sich die Emissionen über die Wannenlängsachse, d. h. nach Einschmelz- und Läuterbereich differenziert untersuchen. Bild 5 zeigt ein typisches Beispiel für die im Oberofen gemessenen Schwefelmassenströme einer regenerativ querbeheizten Behälterglaswanne. Im Oberofen wird Schwefel durch den Brennstoff und die vorgewärmte Luft eingetragen und mit dem Abgas ausgetragen. Der abgasseitig ausgetragene Schwefelmassenstrom ist immer merklich höher als die mit dem Brennstoff und der Luft eingebrachte Schwefelmenge. Bildet man die Differenz zwischen dem über die Befeuerung eingetragenen Schwefel und dem mit dem Abgas ausgetragenen Schwefel, so erhält man den Schwefelmassenstrom aus dem Gemenge und der Glasschmelze in den Oberofen. Bild 6 zeigt den so gemessenen Schwefelaustrag aus dem Gemenge und der Schmelze in den Oberofen und als charakteristischen Parameter die Sauerstoffkonzentration im Abgas.

An allen Wannen zeigt sich ein typisches Emissionsbild mit den höchsten Emissionen über dem eingelegten Gemenge und deutlich niedrigeren Emissionen über der Läuterzone. Im Gemengebereich sind die Schwefelemissionen deutlich von der Luftzahl abhängig. Der Vergleich mit Bild 7 zeigt, dass an der gleichen Wanne die emittierte Schwefelmenge mit zunehmender Luftzahl im Bereich von Brenner 1 und 2 erkennbar abnimmt. Die charakteristische Emissionsverteilung verschiebt sich bei Braun- und Grüngläsern verglichen mit Weißgläsern insgesamt zu höheren Werten (Bild 8). Die Schwefelverluste werden demnach sowohl durch die Reaktion reduzierender Atmosphärenbestandteile mit dem Gemengesulfat als auch durch die Reaktion zwischen Kohle und Sulfat im Gemenge verursacht.

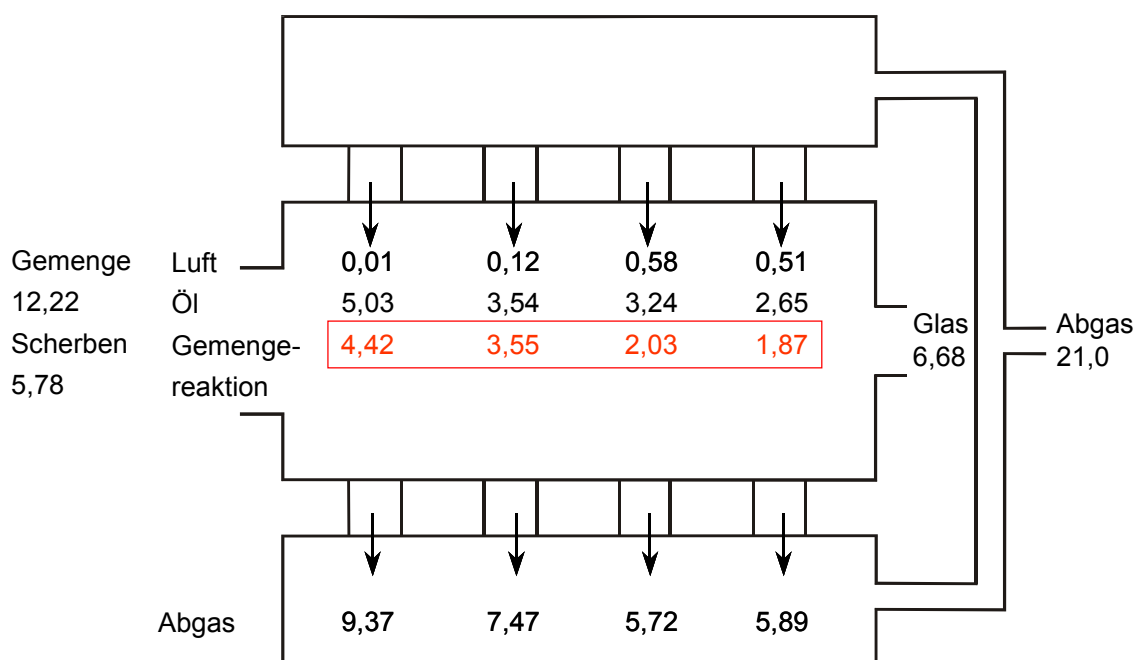


Bild 5: Typische Schwefelmassenströme an einer regenerativ beheizten Querbrennerwanne.

#### 4. Diskussion zu Möglichkeiten für Emissionsmindernde Maßnahmen

Die Schwefelemissionen im Glasschmelzprozess lassen sich den drei in Bild 9 skizzierten Prozessschritten zuordnen:

- Das CO in reduzierend eingestellten Ofenatmosphären dringt in das Gemenge ein und reagiert mit dem Sulfat. Die SO<sub>2</sub>-Emissionen nehmen bei reduzierenden Bedingungen bis zum Dreifachen der Emissionen bei oxidierenden Bedingungen zu.
- Die Reaktion zwischen dem aus den Karbonaten freigesetzten CO<sub>2</sub> und der Kohle bzw. den organischen Verunreinigungen der Scherben erzeugt CO, das mit dem Sulfat weiterreagiert. In grünen und braunen Gläsern findet man eine 3 bis 4 mal höhere SO<sub>2</sub>-Freisetzung verglichen mit weißen Gläsern.
- Durch die Läuterung wird bei Temperaturerhöhung SO<sub>2</sub> freigesetzt. 10-20 % der gesamten SO<sub>2</sub>-Emissionen aus Gemenge und Glasschmelze sind der Läuterung zuzuordnen.

Aus der Zuordnung der Emissionen zu den Prozessschritten ergibt sich die Möglichkeit, die emissionsmindernden Maßnahmen optimal anzusetzen. Bild 10 zeigt die relativen Anteile der einzelnen Prozessschritte an den Gesamtemissionen für verschiedene Gläser und Atmosphären. Am effektivsten sind natürlich Eingriffe bei den größten Posten, wobei mögliche prozesstechnische Einschränkungen zu berücksichtigen sind. Nach Bild 10 kann die Beeinflussung der Schwefelmassenströme über die Atmosphäreneinstellung, den Redoxzustand des Gemenges und die Läuterung erfolgen. Die Läuterung ist der geringste Emissionsposten und von daher zunächst weniger interessant. Allerdings ist zu bedenken, dass unter Berücksichtigung der übrigen Emissionen genügend Restschwefel für eine ausreichende Läuterung zurückbleiben muss. Diese Fragestellung soll in diesem Beitrag nicht weiter behandelt werden.

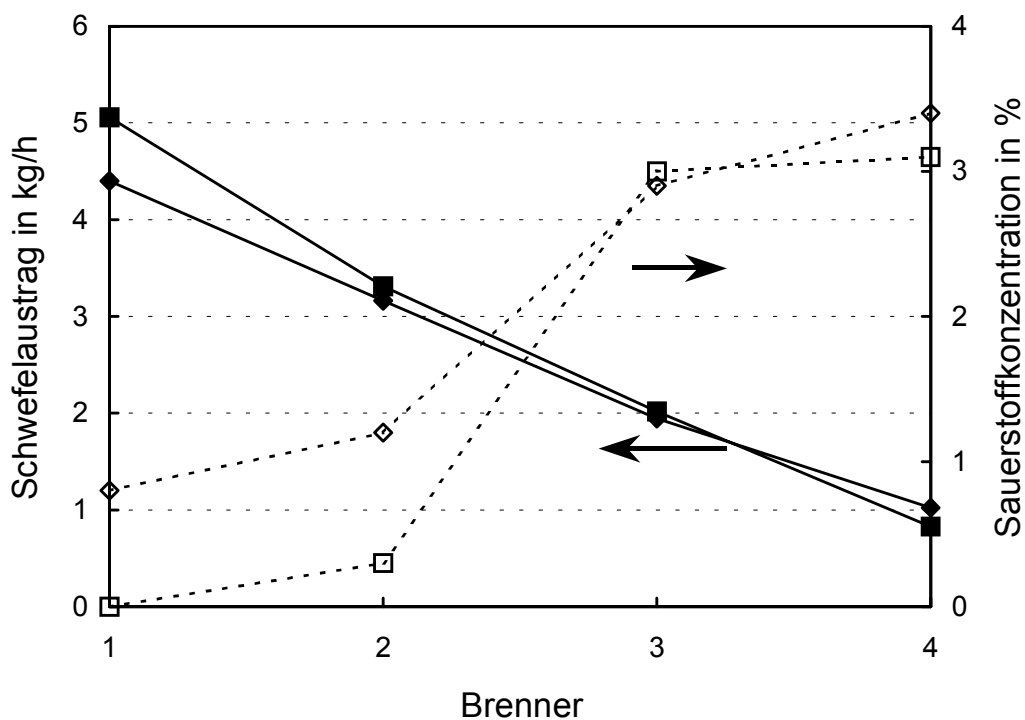


Bild 6: Schwefelmassenströme aus Gemenge und Schmelze in den Oberofen und Sauerstoffkonzentration im Abgas einer Glasschmelzwanne für grünes Behälterglas getrennt für beide Feuerseiten.

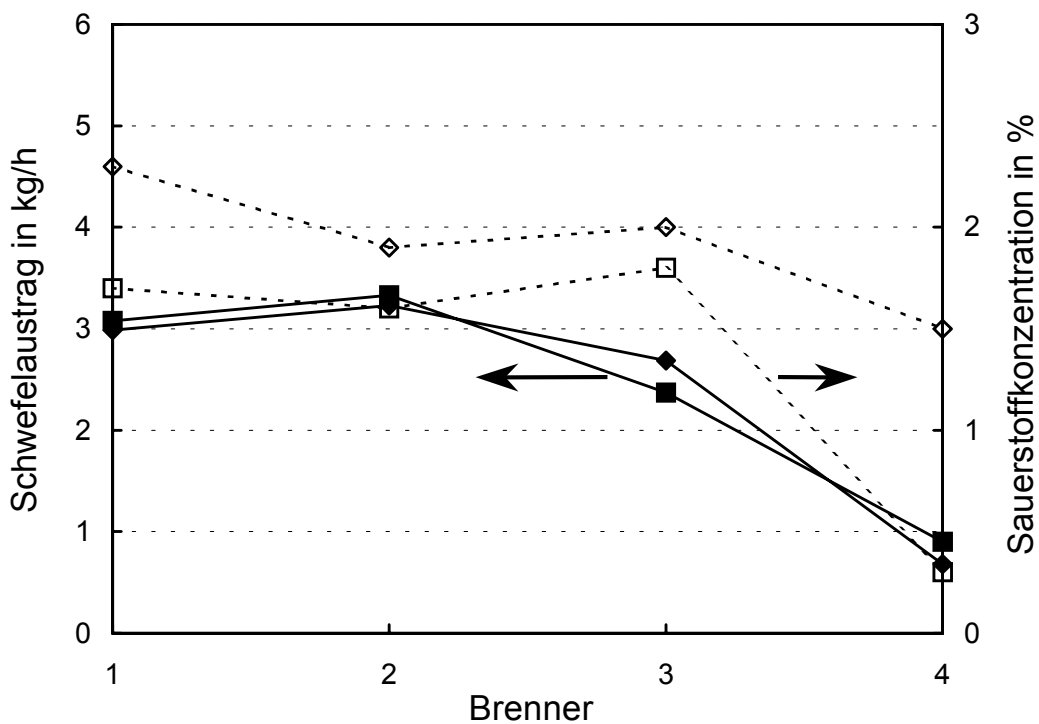


Bild 7: Schwefelaustrag aus dem Gemenge und der Schmelze in den Oberofen und Sauerstoffkonzentration im Abgas einer Glasschmelzwanne für grünes Behälterglas getrennt für beide Feuerseiten.



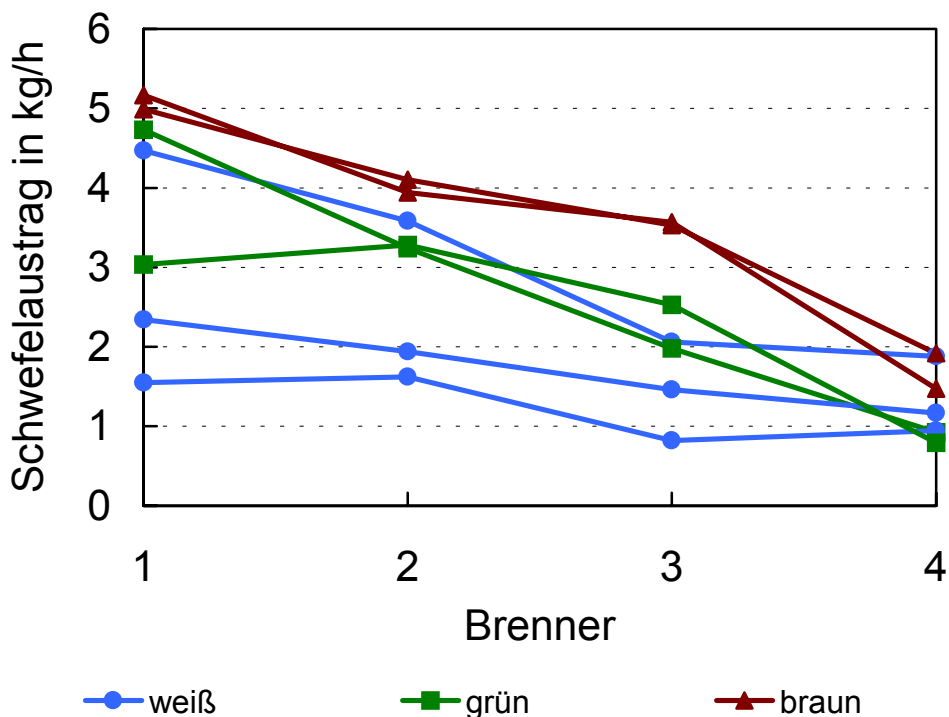


Bild 8: Verteilung des Schwefelaustrags über die Wannenlängsachse regenerativ beheizter Querbrennerwannen für verschiedene Glasfarben.

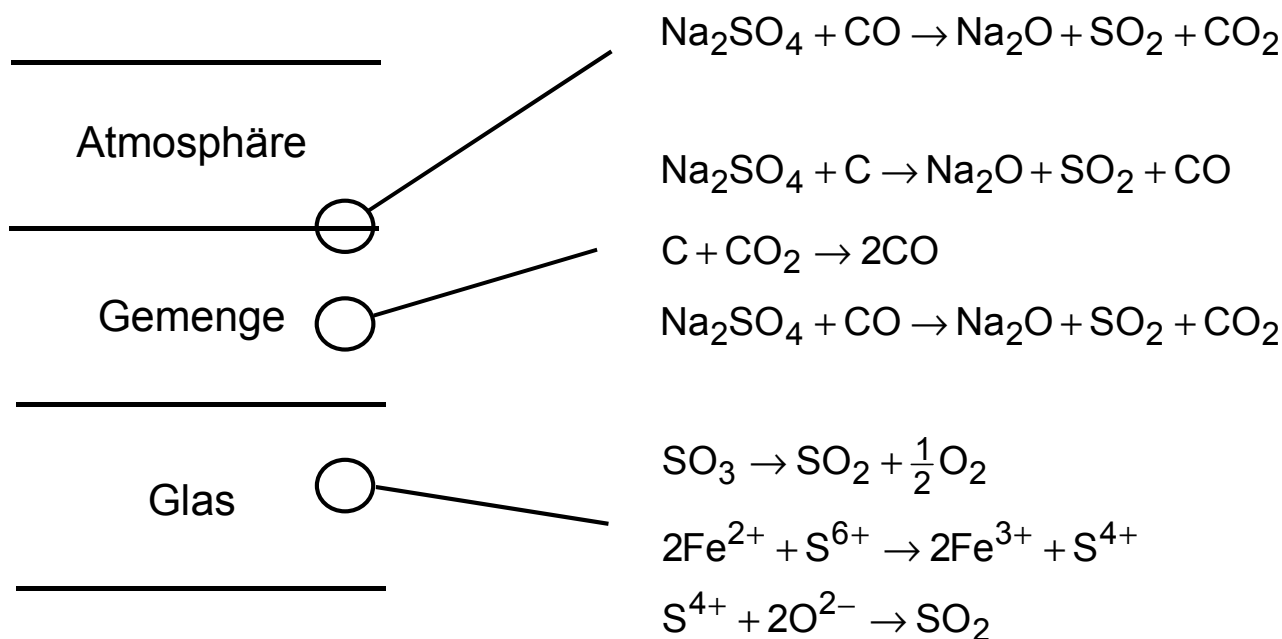


Bild 9: Schwefelreaktionen im Glasschmelzprozess.

Eine zunehmend reduzierend eingestellte Ofenatmosphäre führt unabhängig von der Glasfarbe zu erhöhten SO<sub>2</sub>-Emissionen. Geringe Luftzahl im Bereich der ersten Brenner und hohe Luftzahl im Läuterbereich sind heute die übliche Fahrweise. Zunächst liegt der Grund dafür in dem Bestreben gerade an den hoch beaufschlagten Brennern durch reduzierende Fahrweise die Stickoxidbildung zu unterdrücken. Hinzu kommt, dass Behälter-

glaswannen üblicherweise keine Sektionalkammern haben. Gerade bei älteren Querbrennerwannen beobachtet man mit zunehmendem Alter im Bereich der ersten Brenner eine Abnahme der Luftmenge, da sich die Kammern in diesem Bereich besonders stark zusetzen. Dadurch ist die Luftverteilung auf die einzelnen Brenner weitgehend durch die Strömungsverhältnisse innerhalb der Regenerativkammer festgelegt, so dass die Luftzahl ausschließlich durch das Brennstoffangebot eingestellt wird. Die Brennstoffverteilung richtet sich aber nach dem Wärmebedarf über die Wannenlängsachse. Unter diesen Randbedingungen ist ein regelnder Eingriff über die Luftzahl häufig nur schwer realisierbar.

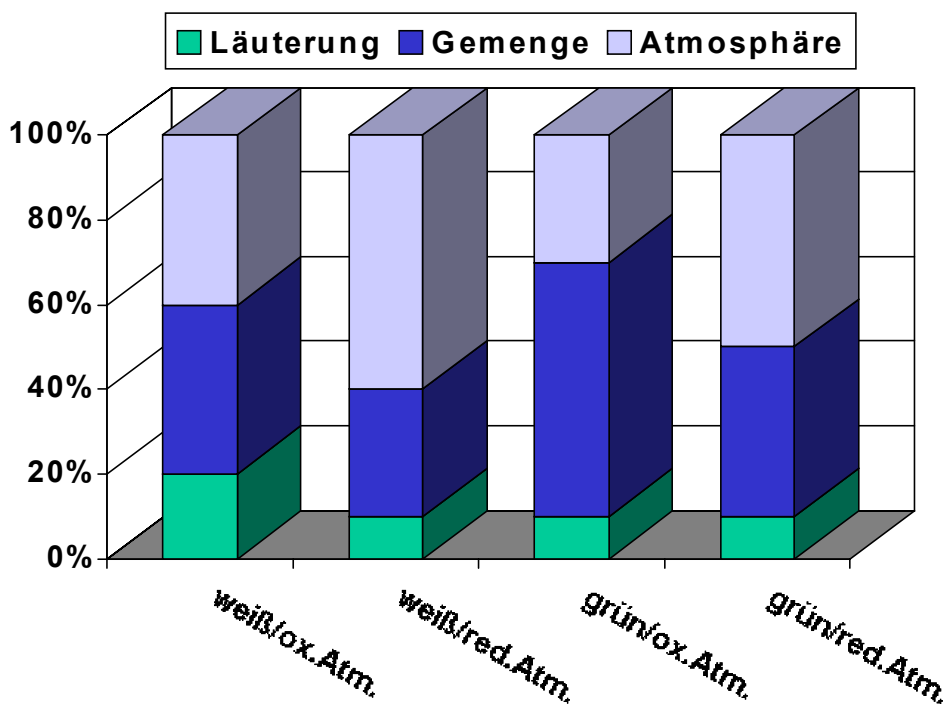


Bild 10: Zuordnung der Schwefelmassenströme zu den Prozessschritten.

Eine Beeinflussung der SO<sub>2</sub>-Emissionen durch den Redoxzustand des Gemenges scheint in grünen und braunen Gläsern nach Bild 4 nicht möglich zu sein. In weißen Gläsern nimmt die SO<sub>2</sub>-Freisetzung dagegen mit zunehmend reduzierenden Bedingungen zu, so dass eine Beeinflussung der Schwefelemissionen möglich ist. Bei der Optimierung muss allerdings der Einfluss auf das Läuterverhalten und die Farbe berücksichtigt werden. In jedem Fall sollte aber geprüft werden, ob eine Verringerung der zugeführten Schwefelmenge ohne Einbußen in der Glasqualität möglich ist, da der aus dem Gemenge und der Schmelze emittierte Schwefelmassenstrom direkt proportional zur zugeführten Schwefelmenge ist.

Die Forschungsarbeiten wurden durchgeführt mit der freundlichen Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), Köln, (AiF-Nr. 12638 N). Finanziert wurde das Projekt mit Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit, Berlin. Wir danken den genannten Institutionen. Ebenso danken wir den beteiligten Firmen für die Möglichkeit, die Messungen durchzuführen, und deren Mitarbeitern für die freundliche Unterstützung vor Ort.