

HVG-Mitteilung Nr. 2037

Zusammenhang zwischen dem theoretischen Wärmebedarf der Reaktion Gemenge
→ Schmelze und dem minimalen Wärmebedarf eines Schmelzaggregates

Reinhard Conradt, RWTH Aachen, Institut für Gesteinshüttenkunde, Lehrstuhl für
Glas und keramische Verbundwerkstoffe, Aachen

Vortrag auf der DGG-Jahrestagung am 27. Mai 2003 in Leipzig

Einleitung

Der Produktionsfaktor Energie spielt für die Glasindustrie eine entscheidende Rolle. Im Laufe vieler Jahrzehnte wurde daher der traditionelle Glasschmelzprozess durch konsequente Anwendung werkstoff- und verfahrenstechnischer Innovationen (vor allem in den Bereichen der feuerfesten Werkstoffe, der Verbrennungstechnik, der Wärmerückgewinnung und des Recycling von Altglas) zu einem modernen Hochtemperaturprozess entwickelt (siehe Tabelle 1). Der erhebliche ökologische Nutzen dieser beeindruckenden Entwicklung war dabei primär ökonomisch motiviert. Seit Jahren soll nun durch immer stringenter werdende Verordnungen und Gesetze ein Fortschreiten der o.g. Entwicklung quasi erzwungen werden. Dabei stellt sich die Frage nach den technischen und physikalischen Grenzen des Glasschmelzprozesses. In diesem Zusammenhang spielt der wissenschaftliche Begriff des "theoretischen Wärmebedarfes" eine unglückliche Rolle, da er dem Nichttechnologen eine durch technische Anstrengung eventuell erreichbare untere Grenze des Energieverbrauches suggeriert. Der vorliegende Artikel soll hier begrifflich Klarheit schaffen. Im Unterschied zur thermodynamischen Gleichgewichtsgröße des "theoretischen Wärmebedarfes" wird eine prozesstechnische Untergrenze des Energieverbrauches abgeleitet. Der daraus resultierende "theoretische Prozesswärmebedarf" liegt, selbst im Fall einer völlig verlustfreien Prozessführung, wesentlich höher als der "theoretische Wärmebedarf".

Jahr	1928	1968	1990	1998
spezifischer Wärmebedarf *) [kWh/t]	5600	2600	1550	1100
Durchsatzrate *) [t/(m ² ·d)]	0.2	1.1	3.0	3.5
Wannenreise *) [d]	300	2100	3000	4500
Schmelztemperatur *) [°C]	1370	1450	1500	1500
Recyclingquote [%]	10	20	60	80
CO ₂ -Ausstoß [kg/t]	1340	700	400	270

Tabelle 1: Entwicklung des spezifischen Wärmebedarfes, der erzielbaren Durchsatzrate, der Lebensdauer des Schmelzaggregates („Wannenreise“), der Schmelztemperatur, der Scherbenrecyclingquote und des spezifischen CO₂-Ausstoßes bei der Behälterglasproduktion; *) Daten nach [3]

Theoretischer Wärmebedarf

Der Begriff des theoretischen Wärmebedarfes wurde im Zusammenhang mit der Glasschmelze zuerst von Kröger et al. [1-2] ausführlich behandelt. In der weiteren Literatur finden sich unterschiedliche, aber stets konsistent ineinander überführbare Definitionen dieser Größe. Eine für kalorimetrische Zwecke besonders geeignete

Definition ist die Größe ΔH_b . Sie setzt sich zusammen aus der latenten chemischen Wärme ΔH_{chem} des Umsatzes



sowie den Wärmeinhalten $\Delta H_T(\text{gl})$ und $d\Delta H_T(\text{gas})$ der Schmelze bzw. der Gemengegase bei der Kalorimetertemperatur T_b . Bei Einsatz einer Scherbenfraktion y_c (bezogen auf die Menge erschmolzenen Glases; $0 < y_c < 1$) gilt

$$\Delta H_b = (1 - y_c) \cdot [\Delta H_{\text{chem}} + \Delta H_T(\text{gas})] + \Delta H_T(\text{gl}). \quad (2)$$

Die in Gl. (2) aufgeführten Wärmemengen ΔH_b , $\Delta H_T(\text{gl})$ und $\Delta H_T(\text{g})$ werden durch drei unabhängige Messungen bestimmt [4]; ΔH_{chem} wird aus der Differenz ermittelt. Heute stehen auch verlässliche Rechenverfahren zur Verfügung, durch welche die Größen ΔH_{chem} , $\Delta H_T(\text{gl})$ und $\Delta H_T(\text{gas})$ mit guter Genauigkeit (< 5 % Fehler) für komplizierte Gemengesätze berechnet werden können [5-9]. Tabelle 2 zeigt Ergebnisse eigener kalorimetrischer Messungen und Berechnungen für drei verschiedene Gemenge, die jeweils ein Mineralfaserglas identischer Zusammensetzung ergeben. Man erkennt die Genauigkeit der Berechnungsverfahren. Zugleich wird deutlich, dass die Auswahl der Rohstoffbasis einen erheblichen Einfluss auf den Wärmebedarf hat. Tabelle 2 zeigt auch die Größe H_{ex} . Dies ist eine für die Aufstellung von Wärmebilanzen einer Wanne besonders gut geeignete Definition des theoretischen Wärmebedarfes. H_{ex} ist identisch mit der Nutzwärme des Schmelzprozesses. Dabei wird der Wärmeinhalt der Gemengegase $\Delta H_T(\text{gas})$ der Bilanz des Verbrennungsraumes zugeschlagen. Mithin gilt

$$H_{\text{ex}} = \Delta H_b - (1 - y_c) \cdot \Delta H_T(\text{gas}) = (1 - y_c) \cdot \Delta H_{\text{chem}} + \Delta H_T(\text{gl}). \quad (3)$$

Theoretischer Prozesswärmebedarf

Bei der Behandlung des Glasschmelzprozesses kommen, anders als bei der obigen Darstellung des theoretischen Wärmebedarfes, ganz entscheidend zwei Aspekte des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik hinzu. Diese werden im folgenden als Carnot-Limit und als Zeit-Limit dargestellt.

Carnot-Limit

Im Schmelzprozess muss eine Wärmemenge Q von einem Hoch- in ein Niedertemperaturreservoir (bei $T = T_h$ bzw. T_l) überführt werden. Dies hat noch nichts mit Wärmeverlusten oder anderen irreversiblen Prozessen zu tun. Auch im reversiblen Fall muss für die Übertragung von Q eine viel größere Wärmemenge $Q' = Q \cdot T_h / (T_h - T_l)$ bereitgestellt werden. Das liegt daran, daß das Reservoir T_l kontinuierlich gekühlt werden muß. Für das Gemenge A in Tabelle 2 würde dies bei $T_h = 1573 \text{ K}$, $T_l = 298 \text{ K}$ mindestens $1.23 \cdot H_{\text{ex}} = 661 \text{ kWh}$ erfordern.

Gemenge	A	A	B	C
Experimente:				
m(Gemenge)/m(Glas) [kg/kg]	1.146	1.146	1.115	1.188
T_b [°C]	1408	1353	1352	1360
ΔH_b [kWh/t] a)	690.8	633.4	626.3	669.2
Fehler \pm	33.1	34.4	19.2	25.1
Probenzahl N	11	5	16	7
$\Delta H_T(\text{gl})$ [kWh/t]	471.5	440.8	440.3	444.7
Fehler \pm 21 kWh/t; Probenzahl aller Experimente: N = 28 b)				
Vergleich von Berechnungsverfahren für $\Delta H_T(\text{gl})$ in kWh/t:				
nach Schwiete und Ziegler [7]	447.5	426.7	426.3	429.3
nach Moore & Sharp [8]	440.8	421.3	420.9	423.7
nach Gudovich & Primenko [9] c)	391.1	371.6	371.2	374.1
diese Arbeit	464.8	444.5	444.1	447.1
experimenteller Wert (\pm 21)	471.5	440.8	440.3	444.7
Berechnung von $\Delta H_T(\text{gas})$, ΔH_{chem} und ΔH_b:				
$\Delta H_T(\text{gas})$ [kWh/t] bei $T = T_b$	71.8	68.5	54.9	87.9
ΔH_{chem} [kWh/t]	110.6	110.6	93.4	128.4
ΔH_b [kWh/t] bei $T = T_b$	647.2	623.6	592.3	663.4
H_{ex} [kWh/t] bei $T_{\text{ex}} = 1300$ °C	535.4	535.4	518.2	553.2
$\Delta H_T(\text{gas})$ [kWh/t] bei $T_{\text{gas}} = 1400$ °C	65.0	65.0	51.2	83.8

- a) Bestimmung der Mittelwerte und Fehler je Versuchsreihe
 b) Bestimmung der Mittelwerte und Fehler per Regression aus den Messwerten aller Versuchsreihen
 c) für Fe_2O_3 -freies Glas; Zusammensetzung proportional auf 100 % ergänzt

Tabelle 2: Vergleich zwischen kalorimetrisch und rechnerisch bestimmten kalorischen Eigenschaften dreier oxidierend eingestellter Gemenge A, B und C, die zu Gläsern gleicher Zusammensetzung vom Typ $\text{Na}_2\text{O-CaO-(MgO,FeO)-(Al}_2\text{O}_3,\text{Fe}_2\text{O}_3\text{)-SiO}_2$ führen

Zeit-Limit

Eine weitere Erhöhung ergibt sich aus der Forderung, dass der Schmelzprozess in endlicher Zeit durchgeführt wird. An dieser Stelle kommen die irreversiblen Verluste bei der Wärmeübertragung ins Spiel. Bei einem kontinuierlich geführten Prozess wird anstelle des Parameters Zeit die Durchsatzrate r [$\text{t}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] betrachtet. Bild 1 zeigt die in einer Glaswanne wirksamen Wärmestromdichten q_j , die alle als Produkt einer spezifischen Wärmemenge H_j [kWh/t] und der Durchsatzrate aufgefasst werden können: $q_j = H_j \cdot r$. Die durch das Zeitlimit bedingten Irreversibilitäten werden anhand dimensionsloser Wärmeübertragungseinheiten NTU (Number of Transfer Units) dargestellt [10]. Dabei ist NTU das Verhältnis der Wärmedurchlässigkeit einer Grenzfläche zum Wärmeaufnahmevermögen eines diese Grenzfläche passierenden Mediums. Der Prozess selbst läuft zwischen drei Temperaturniveaus ab (siehe Bild 2). Diese sind:

- T_{ex} = die zur Konditionierung der Schmelze erforderliche Temperatur bei Verlassen des Bilanzraumes;
- T_{ad} = die adiabatische Flammentemperatur bei Lufttemperatur 25 °C;
- T_{off} = die Temperatur des Abgases bei Verlassen des Bilanzraumes.

Die Wärmeaufnahme des Glasbades wird durch NTU_{ht} , die des Gewölbes durch NTU_{wo} beschrieben, wobei $NTU \rightarrow 0$ verschwindenden und $NTU \rightarrow \infty$ beliebig hohen Wärmeübergang anzeigt. Damit ergibt sich T_{off} als Funktion von $T_{\text{ex}}/T_{\text{ad}}$, NTU_{wo} und NTU_{ht} zu $T_{\text{off}} = z \cdot T_{\text{ex}}$, wobei

$$z = \left[\exp(-NTU_{\text{wo}}) + \left(\frac{T_{\text{ad}}}{T_{\text{ex}}} - 1 \right) \exp(-NTU_{\text{wo}} - NTU_{\text{ht}}) \right] \quad (4)$$

ist. Anhand einer aus Bild 1 abgeleiteten äußeren Bilanz der Wärmestromdichten,

$$H_{\text{in}} \cdot r = q_{\text{off}} - q_{\text{re}} + q_{\text{wo}} + q_{\text{wu}} + H_{\text{ex}} \cdot r, \quad (5)$$

wird $NTU_{\text{w}} = (q_{\text{wo}} + q_{\text{wu}}) / (H_{\text{ex}} \cdot r)$ für die Gesamtwandverluste definiert. Für den Gesamtwirkungsgrad η_{ex} einer Glaswanne mit Wärmerückgewinnung folgt dann:

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{1}{1 + NTU_{\text{w}}} \cdot \frac{1 + (2 \cdot \eta_{\text{re}} - 1) \cdot z \cdot T_{\text{ex}}/T_{\text{ad}}}{1 + \eta_{\text{re}} \cdot z \cdot T_{\text{ex}}/T_{\text{ad}}}. \quad (6)$$

Dabei sind alle NTU Funktionen der Durchsatzrate r . Für $NTU_{\text{wo}} = NTU_{\text{w}} = 0$ (perfekte Isolierung), $NTU_{\text{ht}} \rightarrow \infty$ (perfekter Wärmeübergang ins Glasbad), $\eta_{\text{re}} = 0$ (keine Wärmerückgewinnung) folgt $\eta_{\text{ex}} = 1 - T_{\text{ex}}/T_{\text{ad}} = \eta_{\text{CARNOT}}$ als physikalisch sinnvolle obere Grenze. Diese Grenze wird durch eine Rückführung von Wärme aus dem Abgas weiter angehoben. Dabei kann aber der in Gl. (6) enthaltene Wirkungsgrad η_{re} des Wärmetranschlers prinzipiell einen Wert von etwa 0.8 nicht überschreiten, selbst dann nicht, wenn die Luft das Temperaturniveau des Abgases erreichen würde. Das liegt daran, dass Volumen und Wärmekapazität der Luft stets kleiner sind als die entsprechenden Größen des Abgases [12]. Setzt man optimistisch $NTU_{\text{w}} = 0.8$, $T_{\text{ad}} = 2723 \text{ K}$, $T_{\text{ex}} = 1573 \text{ K}$, $\eta_{\text{re}} = 0.75$ an, so ergibt sich für das in Tabelle 1 gezeigte Gemenge A bei Einsatz von 70 % Scherben ein theoretischer Prozesswärmebedarf von 920 kWh/t (790 kcal/kg). Effizient geführte U-Flammenwannen erreichen heute ca. 970 kWh/t (830 kcal/kg) [13], was zeigt, wie weit sich die empirische Entwicklung bereits dem theoretischen Prozesswärmebedarf angenähert hat.

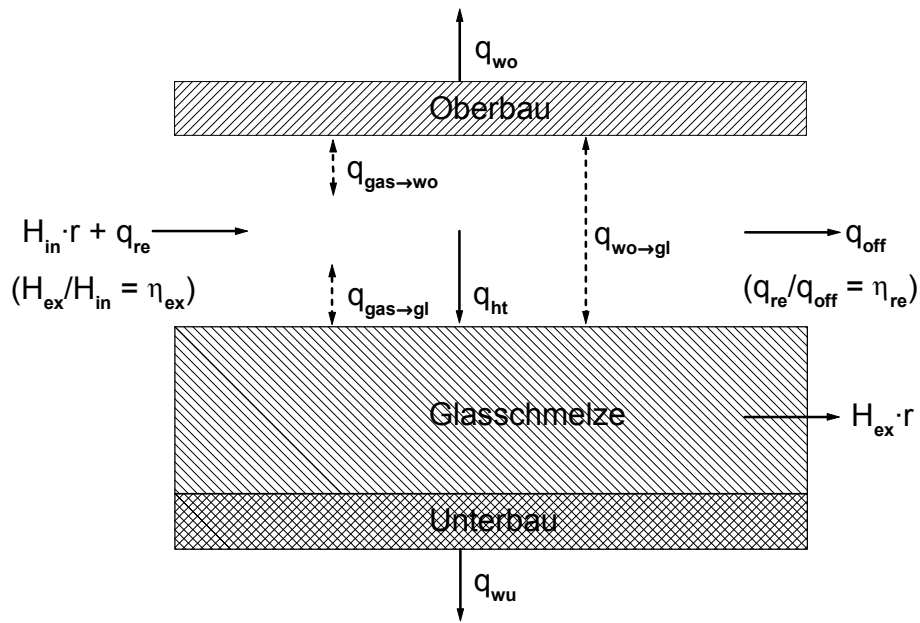


Bild 1. Skizze der Bilanz der Wärmestromdichten q in einer Wanne;
 H = spezifische Wärmemenge; r = Durchsatzrate; η = Wirkungsgrad;

Indizes: in = Eintrag, ex = Nutzung, off = Abgas, re = Wärmerückgewinnung, ht = Eintrag ins Glasbad, wo = Wände Oberbau, wu = Wände Unterbau, gl = Glasbad

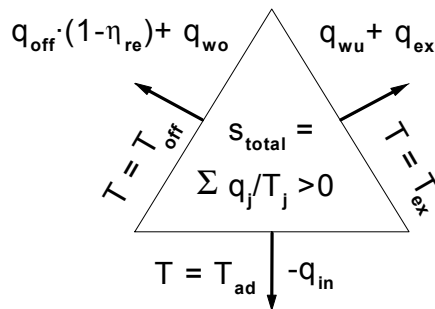


Bild 2. Wärmetechnischer Prozess, der zwischen den drei Temperaturniveaus T_{ad} , T_{off} und T_{ex} abläuft, dargestellt als trizyklischer Prozess [11];
 s = Entropiestromdichte; Symbole wie in Bild 1

Schlussfolgerung

Bei der Beurteilung der Energieausnutzung in der Glasindustrie kann der in der Literatur behandelte sogenannte **theoretische Wärmebedarf** nicht als Referenzwert zugrundegelegt werden, da er die durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gegebenen physikalischen Grenzen eines wärmetechnischen Prozesses nicht berücksichtigt. Sinnvoll ist dagegen der Bezug auf einen **theoretischen Prozesswärmebedarf** als unteres Limit. Ein Vergleich zwischen Theorie und Praxis zeigt, dass sich die Glasindustrie diesem Limit empirisch bereits sehr weit angenähert hat.

Literatur

- [1] C. Kröger. Glastechn. Ber. 26 (1953), 202-214.
- [2] C. Kröger, W. Janetzko, G. Kreitlow: Glastechn. Ber. 31 (1958), 221-228.
- [3] F. Gebhardt. Glastechn. Ber. Glass. Sci. Technol. 70 (1997), N95-N102.
- [4] C. Madivate, F. Müller, W. Wilsmann. Glastechn. Ber. 69 (1996), 167-178.
- [5] R. Conradt. Glastechn. Ber. 63K (1990), 134-143.
- [6] R. Conradt. Z. Metallkunde 92 (2001), 1158-1162.
- [7] H.E. Schwiete, G. Ziegler. Glastechn. Ber. 28 (1955), 137-146.
- [8] J. Moore, D.E. Sharp. J. Am. Ceram. Soc. 41 (1958), 461-463.
- [9] O.D. Gudovich, V.I. Primenko. Soc. J. Glass Phys. Chem. 11 (1985), 206-211.
- [10] VDI-Wärmeatlas, A8-A17, Springer Verlag, Berlin 1997.
- [11] B. Andresen, P. Salamon, R.S. Berry. The J. Chem. Phys. 66 (1977), 1571-1577.
- [12] R. Conradt. In: HVG-Fortbildungskurs: „Wärmetransportprozesse bei der Herstellung und Formgebung von Glas“. Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Offenbach 2002.
- [13] M. Lindig. Ibid.