

HVG-Mitteilung Nr. 2052

Sulfatbilanz bei der Schmelze von Behälterglas mit hohem Scherbenanteil

R. Ehrig, Bayerische Flaschen-Glashüttenwerke Wiegand & Söhne, Steinbach

Vortrag in der gemeinsamen Sitzung der Fachausschüsse III und VI der DGG
am 15.10.2003 in Würzburg

1. Einleitung

Neben der erwünschten Wirkung von Schwefel in verschiedener Wertigkeit im Glas hinsichtlich Läuterung und Glasfärbung treten unerwünschte Erscheinungen wie Emission des stark sauren SO_2/SO_3 , Schaumbildung in der Schmelzwanne und Kondensation von Sulfatstäuben bzw. -schmelzen im Unterofen auf. Ausgehend von Glas-, Scherben- und Staubanalysen der Filterstäube sowie SO_3 -Abgaskonzentrationen in Verbindung mit den Leistungsdaten der Schmelzaggregate wurden für mehrere Monatszeiträume SO_3 -Bilanzen erstellt.

Bei der Vielzahl der Vorgänge, die den Schwefelhaushalt während der Glasschmelze in einer Hütte mit mehreren Wannen beeinflussen, ist eine exakte Bilanz über einen definierten Zeitraum nicht möglich. Zudem treten Probleme bei der genauen Erfassung der Stoffströme an SO_3 durch verschiedene Kalibrationen der Konzentrationsmessungen, der Erfassung oder Abschätzung der Massenströme von Abgasen, Kondensaten, Scherben- und Glasmengen usw. auf.

Bestimmte Größen werden auch nur summarisch erfasst und nicht auf einzelne Wannen aufgegliedert. Des Weiteren wird die Sulfatbilanz durch Brennstoffart und Glasfarbe in den einzelnen Wannen verändert und ist somit vom Planungs- und Produktionsgeschehen in der Hütte abhängig, das bekanntermaßen den Gegebenheiten des Marktes folgen muss. Ziel dieses Beitrags kann es deshalb nur sein, ein Gefühl für die Größenordnung zu vermitteln, mit der die einzelnen Eintrags- und Austragsposten an der Gesamtbilanz des Schwefels beteiligt sind, um daraus Ansatzpunkte für die Aufgabenstellung der Läuterung, der Minimierung der Emission und der Schonung des Wannenmaterials zu gewinnen.

2. Bilanzposten

Gemenge

Sieht man von geringsten Verunreinigungen in den Massenrohstoffen ab, werden über das Gemenge als schwefelhaltige Rohstoffe nur Natriumsulfat zur Glasläuterung und bei Braunglas z. T. Eisensulfid (verschiedene Handelsnamen, z. B. Intral) zur Glasfärbung eingesetzt.

Scherben

Eigenschерben besitzen die originäre Zusammensetzung des produzierten Glases. Fremdscherben (aufbereitete Sammelscherben des DSD) sind als Querschnitt einer großen Zahl von Produzenten und aus einem größeren Zeitraum zu sehen. Flachglasscherben besitzen eine vom Behälterglas leicht abweichende Zusammensetzung, insbesondere einen höheren Sulfatgehalt. Bei Scherben anderer Herkunft (In-

dustrieanfall, Abfüllerware) sollte man sich vorher vergewissern, ob die Zusammensetzung geeignet ist, auch im Hinblick auf den Schwefel.

Problematisch ist die Analytik der Scherben durch die großen Massendurchsätze und die Grobstückigkeit dieses Rohstoffes. Unerlässlich ist hier eine umfangreiche Probenahme und eine Vorzerkleinerung vor der Probenteilung. Eine statistische Erfassung verbessert die Zuverlässigkeit der Angaben.

Brennstoff

Erdgas (Herkunft Russland) ist so gut wie schwefelfrei. Schweres Heizöl darf bei uns nur in der Klasse 1 % S eingesetzt werden. Kontrollanalysen (Ergebnisse 0,95 ...0,98 S) zeigten, dass dieser Grenzwert weitgehend ausgenutzt wird.

Glas

In der Tabelle 1 sind die Mittelwerte unserer 2-tägigen RFA-Kontrollanalysen an den Wannen für die jeweilige vorwiegend gefertigte Glasfarbe angegeben. Dabei ist zu bemerken, dass die Analysenergebnisse durch die Art der Präparation (Schmelzen mit Lithiumborat) etwas schwanken und eine spezielle Überprüfung der SO_3 -Messwerte nicht durchgeführt wird.

Filterstaub

Seit Jahren wird ein geschlossener Filterstaubkreislauf gefahren. Der Filterstaub aus Trockensorption an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Elektrofilterung enthält außer Gips und Restkalk unterschiedliche Mengen an Glasstaub aus der direkten Scherbenvorwärmung (Lo-NO_x-Melter) sowie an anderen staubenden bzw. flüchtigen Anteilen (Chloride, Fluoride, Selen u.a.). Es ist deshalb nicht möglich, die Stäube beider vorhandenen Filteranlagen (Bezeichnung B 1 und B 2, jeweils für 2 Wannen) gleichwertig bei allen Glasfarben einzusetzen, sondern ein getrennter Einsatz ist erforderlich. Z. B. stört ein zu hoher Staubanteil aus einer Grünglaswanne die Weißglasschmelze durch zu hohen Chromeintrag.

Die Analytik der Stäube ist durch die große Schwankungsbreite der Matrix nicht sehr genau, so dass die Absolutwerte unzuverlässig sind. Durch die Unterschiede im Anfall, z. B. bei Änderungen der Wannenbeheizung und der anderen Wannenparameter sowie der Glasfarbe im Verbund mit unterschiedlich langen Lagerzeiten in den Staubvorratssilos im Gemengehaus ist eine zeitliche Zuordnung der Staubzusammensetzung zum Schmelzgeschehen nicht genügend genau möglich.

Emission

SO_2 -Konzentrationen im Abgas werden kontinuierlich durch in den Abgasstrom eingebaute Infrarotabsorptionsmessenrichtungen nach der Abgasreinigung gemessen. Mit den aus den Energieverbräuchen berechneten Abgasvolumenströmen ergeben sich die Emissionsmassenströme an SO_x .

	Öl	Gas
Staub B 1	16,0	10,0
Staub B 2	12,5	7,0
Intral	128,5	
Sulfat	56,3	
Glas und Scherben		Zeitraum
Ngn W1	0,036	27.1.02 – 8.9.03
Ngn W4	0,050	8.11.02 – 5.9.03
Wgl W2	0,185	23.12.02 – 3.9.03
BrW1	0,028	1.2.03 – 28.2.03
BrW5	0,054	6.11.02 – 5.9.03
Fremdscherben		
weiß	0,215	16.1.01 – 12.11.02
weiß fremdaufb.	0,240	3.7.02 – 12.8.03
grün	0,055	8.1.01 – 12.11.02
braun	0,044	3.1.01 – 3.1.03

Tabelle 1: Glas- und Scherbenanalysen mittels RFA, SO₃-Gehalte in %

3. SO₃-Bilanzen

Es wurden Monatszeiträume der letzten 2 Jahre ausgewählt, in denen nur mit Erdgas geheizt wurde, 3 Wannen auf Heizöl liefen und in einem Fall durch eine Wannenreparatur bei 3 Wannen mit Heizöl sogar ein ausschließlicher Heizölbetrieb vorlag. Außerdem wurden in diesen Zeiträumen teilweise verschiedene Glasfarben gefahren. Bei Weißglas lag der Sulfateinsatz zur Läuterung bei 0,6 kg/1000 kg SiO₂. Bei Grünglas und Braunglas/Olivgrün wurde kein zusätzliches Sulfat zur Läuterung eingesetzt. Die wesentlichen Daten zeigt die Tabelle 2.

	Wanne 1	Wanne 2	Wanne 4	Wanne 5
Glasfarbe	Versch.	Weiß	Grün	Braun
Tonnage t/d	210...220	150...230	335...345	210...230
Scherben ges. %	75...90	70...80	85...90	87...92

Tabelle 2: Betriebsdaten der bilanzierten Wannen

Für die drei Hauptglasfarben sind in Bild 1 die Eintragungsmengen für jeweils eine Wanne dargestellt. Bilanziert werden konnten nur die über jeweils eine Abgasreinigungsanlage abgeführten Wannen gemeinsam. In Bild 2 sind die Eintragungsmengenströme und in Bild 3 die Austragsmengenströme dargestellt. Unter der Voraussetzung, dass die Eintragungsmenge einigermaßen zuverlässig ermittelt werden konnte, ergibt sich bei der Austragsbilanz als Bilanzrest eine Größe, die meist positiv ist und die Mengen an SO₃ enthält, die durch Abgaslässigkeit, durch Kondensation und Ablagerung in Kammern und Kanälen bzw. an Rekurohren angereichert wird und von Zeit zu Zeit entfernt werden muss, sowie Sulfatmengen, die das Feuerfestmaterial infiltrieren. Aus dem Mittelwert der Gesamtbilanz ist ersichtlich, dass dieser Rest mit ca. 7 % der Gesamtbilanzsumme und ca. 70 kg/d eine sinnfällige Größe aufweist.

4. Schlussfolgerungen

Zunächst ist festzustellen, dass bei der Wannenbeheizung mit schwerem Heizöl ein erheblicher Mehreintrag an Schwefel stattfindet. Bei der Verbrennung von schwerem Heizöl mit 1 % Schwefel entsteht ein Abgas mit 1150 mg SO_x/m_N³, normiert auf 8 % O₂. Dieses Mehr ist, mit Ausnahme von Weißglas, größer als die gesamten übrigen Eintragungsposten.

Bei Weißglas liegt der Sulfateinsatz zur ausreichenden Läuterung bei 0,6 kg/1000 kg SiO₂. Auf eine Überdosierung und Reduktion durch Koks wird verzichtet, da dies zu erhöhter SO₂-Emission führt und die Schmelze zum Schäumen neigt. Zeitweise kann der Sulfateinsatz auch hier auf 0 reduziert werden. Bei Braunglas wird ein relativ hoher Eintrag durch das Intral erbracht. Läuterprobleme treten auch hier nicht auf. Es ist hier zu versuchen, den Färbungseffekt bei Ersatz durch Koxmehl zu erreichen bei gleichzeitiger Verringerung des Schwefeleintrages.

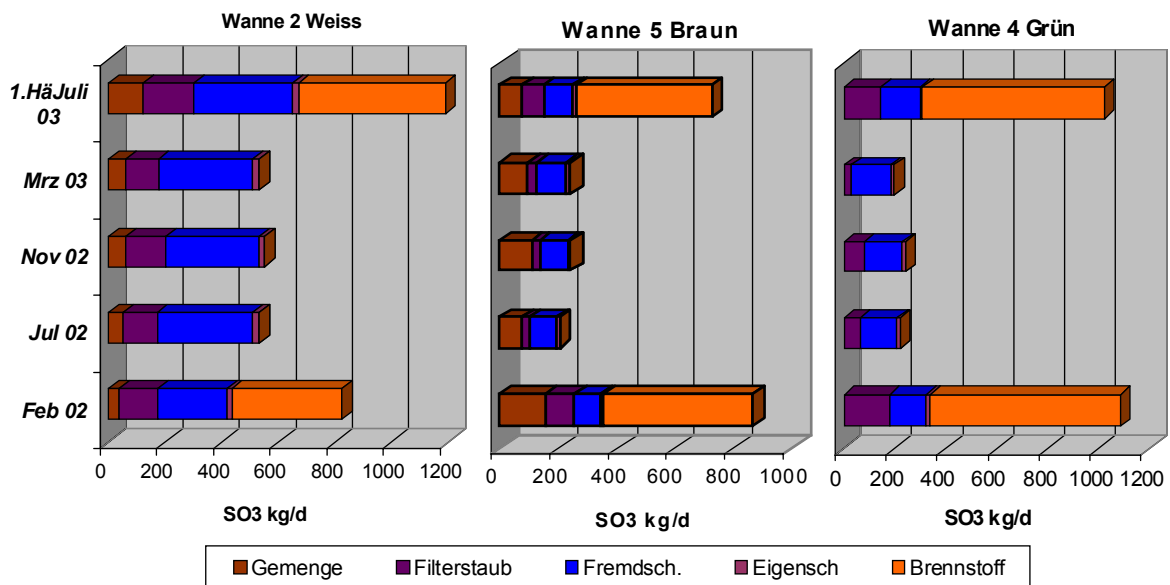


Bild 1: Eintrag getrennt nach Glasfarben, der Aufbau der Säulen entspricht der Reihenfolge der Legende.

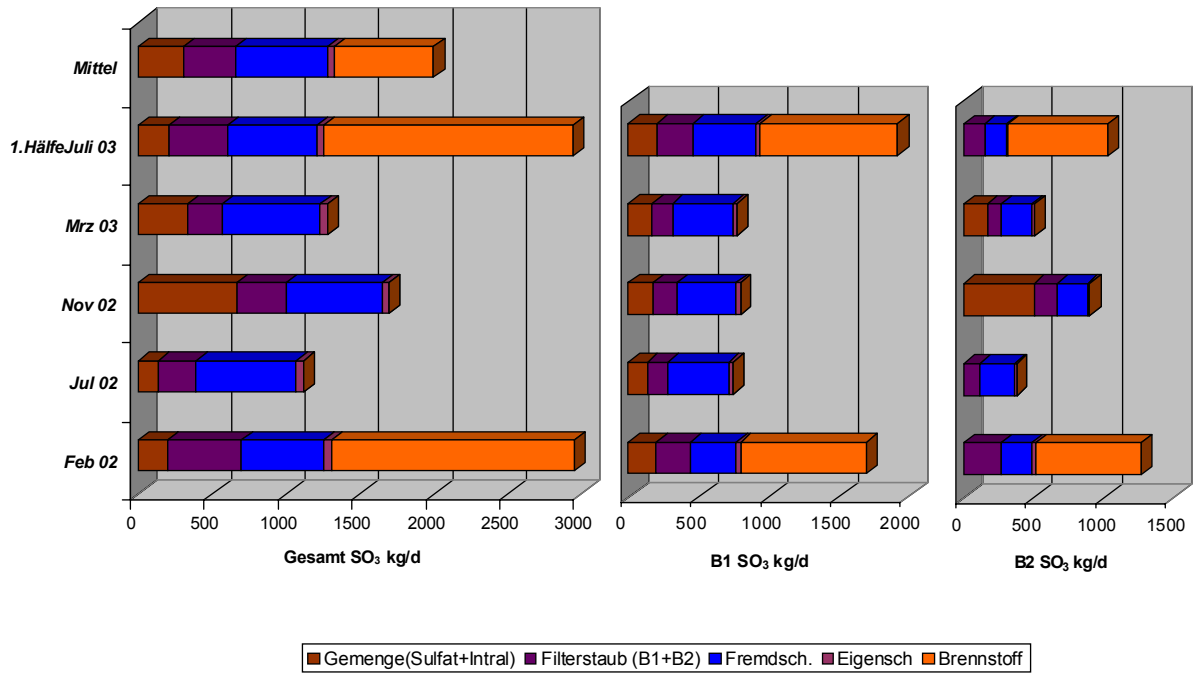


Bild 2: SO₃-Eintrag, der Aufbau der Säulen entspricht der Reihenfolge der Legende.

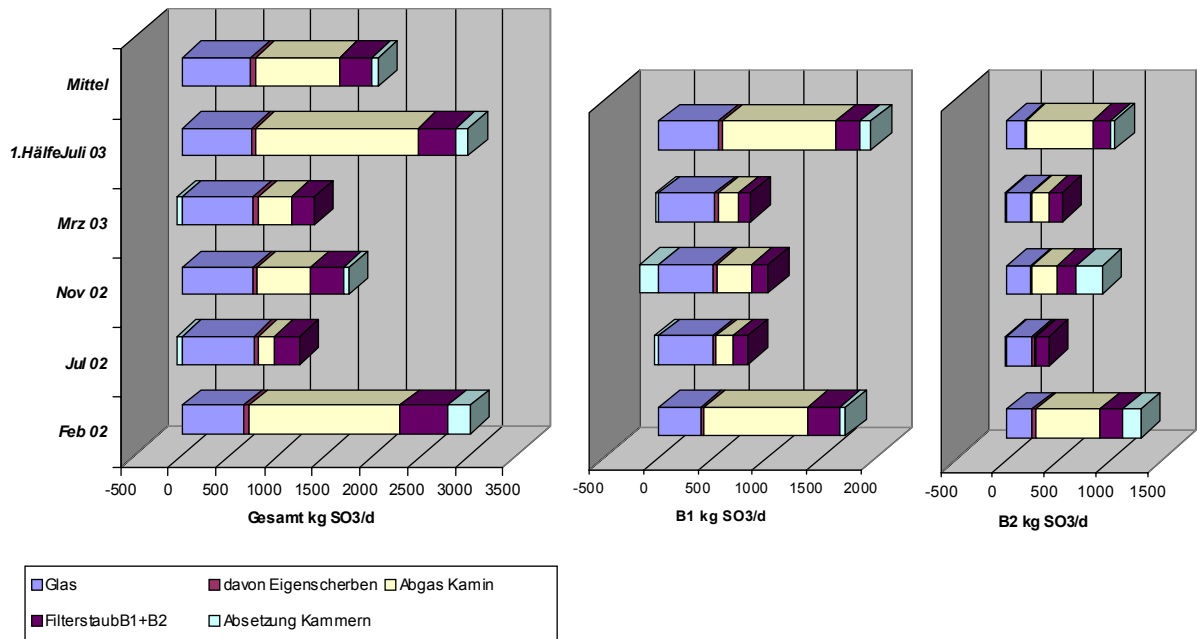


Bild 3: SO₃-Austrag, der Aufbau der Säulen entspricht der Reihenfolge der Legende.

	Feb 02	Jul 02	Nov 02	Mrz 03	1. Hälfte Jul 03	Mittel
RRA B1	26,6	38,9	-7,6	30,6	23,6	22,4
RRA B2	38,7	84,5	64,3	39,9	24,9	50,4
Gesamt	31,9	54,8	42,3	35,4	24,1	32,4

Tabelle 3: SO₂-Abscheidegrade der Rauchgasreinigung in %

Bei Grünglas wird ins Gemenge kein Schwefel eingetragen. Hier genügt die über die Fremdscherben eingeführte SO₃-Menge in Verbindung mit der Kreislauf-Filterstaubmenge zur ausreichenden Läuterung.

Die Wannentemperaturen liegen nicht extrem hoch. Im Gegenteil ist an den LoNOx[®]-Meltern mit Werten von 1560...1580 °C zu rechnen. Die Gispenszahlen liegen weit unter 100/100 g Glas, werden aber routinemäßig nicht mehr als Richtmaß der Wannenföhrung ermittelt.

Der Filterstaub wird in einem geschlossenen Kreislauf gefahren. Dabei kommt es zu Überkreuz-Einsatz (Ausnahme: chromhaltiger Staub nicht in Weißglas) und zeitlichen Gleichgewichtsverzögerungen sowie zu längeren Liegezeiten in den Silos. Es hat sich herausgestellt, dass die Glasqualität nicht sehr empfindlich ist gegenüber relativ hohen Änderungen der Staubzusätze. Bei Ölheizung steigt der SO₃-Gehalt im Filterstaub etwas an. Dieser Anstieg ist nicht proportional dem Anstieg des Gesamteintrages, da der Abscheidegrad bei hoher Ausgangsbelastung an SO₃ zurückgeht (Tab. 3). Bei Braun treten wannenabhängig Unterschiede auf, deren Ursache noch zu ergründen sind.

Größter Eintragsposten, bei Ölbeheizung zweitgrößter nach dem Brennstoff, ist Sulfat aus den Fremdscherben, insbesondere bei Weißglas. Flachglasscherben besitzen einen noch höheren SO₃-Gehalt von ca. 0,25 %. Der Anteil des SO₃ aus dem Eigenscherbenkreislauf ist gering und wenig schwankend. Vergleicht man die Mittelwerte von Glas- und Scherbenanalysen über einen längeren Zeitraum (Tab.1), so stellt man fest, dass unser Weiß- und Grünglas weniger SO₃ enthält als der Pool-Durchschnitt. Wir nutzen also den hohen Sulfatgehalt des Scherbenglases mit zur Glasläuterung.

Der Austrag über das Abgas in die Atmosphäre ist geringer als der Eintrag über das Heizöl. Bei Gasheizung tritt nur bei reduzierend gefahrenen Gläsern ein signifikanter SO₃-Gehalt im Abgas auf (Braunglas ca. 200 mg/m_N³ im Reingas). Die Abscheidegrade der Rauchgasreinigungsanlage sind von der SO₃-Fracht abhängig.

Abschließend lässt sich feststellen, dass bei überlegtem Umgang mit schwefelhaltigen Rohstoffen bei nicht extrem hohen Wannentemperaturen ausreichende Läuterergebnisse erzielt werden können. Selbst bei Beheizung mit Schweröl < 1 % S ist die Einhaltung der TA-Luft-Anforderung kein Problem.