

HVG-Mitteilung Nr. 2067

Selenmassenströme in Behälterglaswannen

H. Müller-Simon, K.-H. Gitzhofer, HVG, Offenbach

Vortrag im Fachausschuss III der DGG am 11.3.2004 in Würzburg

1. Einleitung

Die Entfärbung von weißem Behälterglas erfolgt heute ausschließlich mit Selen. In früheren Untersuchungen (HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11560 B) konnte gezeigt werden, dass Selen in sulfatgeläuterten Gläsern zum überwiegenden Teil als Selenid (Se^{2-}) vorliegt. Ursache ist der Elektronenaustausch zwischen den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Schwefels und des Selens beim Abkühlen. Lediglich in sehr oxidierend eingestellten Glasschmelzen enthalten die hergestellten Gläser nennenswerte Mengen des rosa färbenden elementaren Selens. Die hierfür erforderlichen Sauerstoffpartialdrücke treten unter industriellen Bedingungen nicht auf, insbesondere wenn große Mengen Recyclingscherben eingesetzt werden. Unter diesen Bedingungen färbt Selen weiße Behältergläser als rotbraunes Eisenselenid. Diese Tatsache äußert sich vor allem darin, dass jede durch Selen erzeugte Rotverschiebung immer von einer Erhöhung des Gelbanteils begleitet wird [1]. Da der Eisengehalt in weißen Behältergläsern kaum schwankt, wird somit der Einbindungsgrad des Selens der maßgebliche Parameter für die Entfärbung.

In einem von der AiF geförderten Forschungsvorhaben (AiF-Nr. 13217) soll der Einfluss der Gemengezusammensetzung und der Schmelzbedingungen auf den Einbindungsgrad untersucht werden. In der Vergangenheit hat sich wiederholt gezeigt, dass die Selenkonzentrationen sowohl im Abgas als auch im Glas außerordentlich schwer zu messen sind. Um die Schlüssigkeit der Messergebnisse besser beurteilen zu können, wurden für verschiedene Glasschmelzaggregate Selenbilanzen aufgestellt, die im Folgenden dokumentiert werden.

2. Messtechnik

Für eine Bilanzierung der Selenmassenströme in einem industriellen Glasschmelzaggregat sind verschiedene Grenzen denkbar. Je nach Wahl der Bilanzgrenzen unterscheiden sich die jeweils eingesetzten Messverfahren sowohl bezüglich des gerätetechnischen Aufwandes als auch bezüglich der erreichbaren Messgenauigkeiten. Mögliche Bilanzgrenzen sind zum einen der Oberofen und zum anderen der gesamte Prozess einschließlich der nachgeschalteten Regenerativkammern. Für die Untersuchungen standen die folgenden Messtechniken zur Verfügung:

- **Filterstaub**
Der mit dem Gemenge zugeführte Filterstaub wurde in Salpetersäure aufgeschlossen und die Lösung mit der ICP-AES analysiert. Selengehalte in Filterstäuben liegen üblicherweise an weißen Behälterglaswannen zwischen 1000 und 8000 ppm Se [2, 3]. In dieser Größenordnung lässt sich Selen gut mit der ICP-AES analysieren.
- **Gemenge**
Das Gemenge wird unter Druck in Flusssäure aufgeschlossen und die Lösung mit der ICP-AES analysiert. Auch die Selenkonzentration im Gemenge (10 – 100 ppm) ist gut messbar. Zusätzlich liegen die zugeführten Mengen selenhaltiger Rohstoffe mit dem Gemengesatz vor.

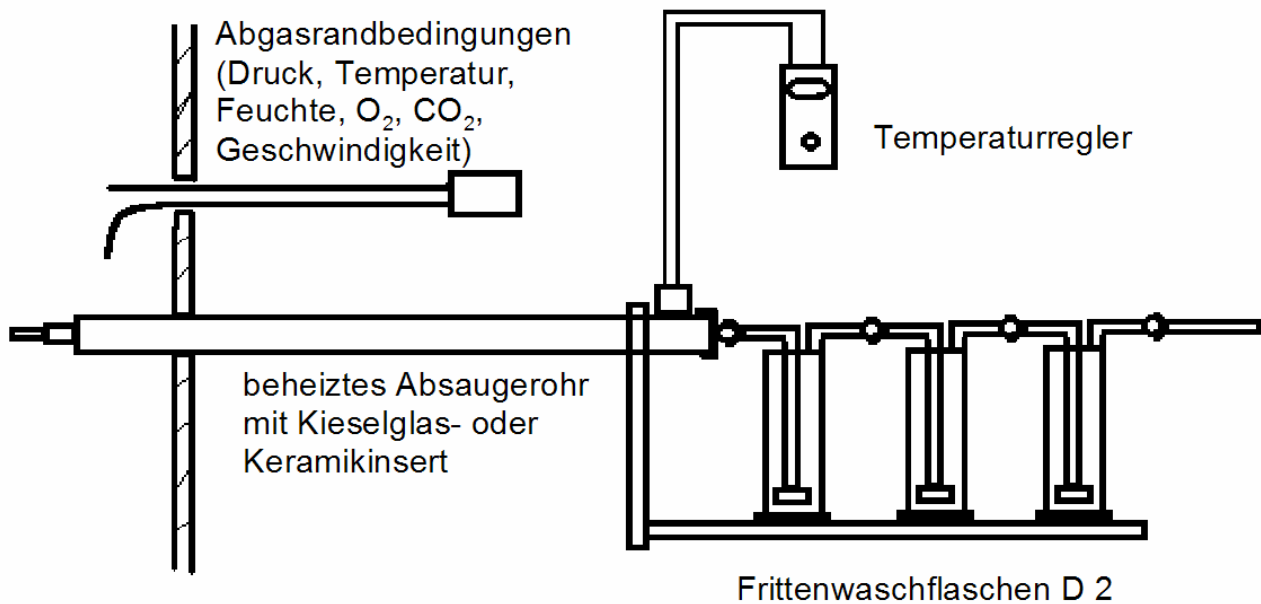


Bild 1: Messanordnung für die Bestimmung der Selenkonzentrationen im Abgas.

- Glas
Das Glas wird unter Druck in Flusssäure aufgeschlossen und die Lösung mit der ICP-AES analysiert. Die Selenanalyse in entfärbten Weißgläsern ist sehr problematisch, weil die Selenkonzentrationen hier mit 0,5 – 10 ppm zum Teil an der Nachweisgrenze der ICP-AES liegen. Daraus ergibt sich eine große Unsicherheit bei den Ergebnissen der Einzelmessungen.
- Abgasmessung
Die Anordnung für die Selenkonzentrationsmessung im Abgas zeigt Bild 1. Das Abgas wird sowohl im Kammerkopf als auch im Sammelkanal mit einer beheizten Edelstahlsonde entnommen. Die gasführenden Teile bestehen aus Kieselglas. Über ein T-Stück am Ende des Kieselglasröhrchens wird der abgesaugte Volumenstrom aufgeteilt. Der Hauptvolumenstrom kann kontinuierlich arbeitenden Messgeräten zugeleitet werden, der kleinere Volumenstrom wird über Fritten-Waschflaschen D2 mit nachgeschalteter Gasuhr geführt. Durch die hohe Abgasgeschwindigkeit im Kieselglasröhrchen sollte eine Kondensatbildung verhindert werden. Die mit dem Abgas mitgeführten Stäube (überwiegend wasserlöslich) werden ebenfalls durch die Absorptionslösung geleitet. Als Absorptionslösung wird 0,4 m Salpetersäure eingesetzt, die mit Atomemissionsspektroskopie auf Selen analysiert wird.

3. Ergebnisse

An einer querbeheizten (Tab. 1, Wanne A) und fünf U-Flammenwannen (Tab. 1, Wannen B-F) wurden die Selenmassenströme gemessen, wobei die querbeheizte Wanne und eine U-Flammenwanne in jeweils 2 verschiedenen Zuständen untersucht wurden. Die gemessenen Selenmassenströme sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Wanne	A	A	B	C	D	D	E	F
Gemenge	77	77	4,2	26,4	149,6	129,2	67,8	351
Scherben	n.n.	n.n.	2,3	3,2	4,9	4,7	4,5	5,4
Luft	7	7	13,1	0	3,6	8,3		10,3
Austrag Kammerkopf	26	22	13,5	18,9	73,4	59		256,4
Austrag Fuchs	26	17	10,3	18,9	133,5	89	58,7	309,6
Glas	n.n.	n.n.	5,7	11,4	9,3	4,3	9,7	10
Selenverlust Gemenge/Glas (in %)	77 (100)	77 (100)	0,8 (12,3)	18,2 (61,5)	145,2 (94)	129,6 (96,8)	62,6 (86,6)	346,4 (97)
Eintrag Oberofen	84	84	19,6	29,6	158,1	142,2		366,7
Austrag Oberofen	26	22	19,2	30,3	82,7	63,3		266,4
Abweichung in %	-69	-74	-2	+2,4	-48	-55		-27
Eintrag Prozess	77	77	6,5	29,6	154,5	133,9	72,3	356,4
Austrag Prozess	26	17	16	30,3	142,8	93,3	64,4	319,6
Abweichung in %	-66	-78	+146	+2,4	-7,6	-30	-5,4	-10

Tabelle 1: Selenmassenströme an verschiedenen Behälterglaswannen in g/h.

In der überwiegenden Zahl der Fälle zeigen sich erhebliche Diskrepanzen zwischen den zugeführten und ausgetragenen Selenmassenströmen. Das gilt unabhängig von der Wahl der Bilanzgrenzen. Mit den größten Unsicherheiten sind die Glasanalyse und die Abgasmessung behaftet, so dass hier die Hauptfehlerursache zu suchen ist. Die Messung beider Selenmassenströme wurde im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens eingehend untersucht.

Besonders die Messung im Abgas im Kammerkopf ist außerordentlich kritisch, da das Gas mit relativ hohen Temperaturen in die Waschflaschen kommt. Dadurch heizt sich die Absorptionslösung auf. Da Gaslöslichkeiten mit zunehmender Temperatur sinken, besteht die Möglichkeit, dass das Selen nicht vollständig in der Absorptionslösung gelöst wird. Um das zu überprüfen, wurde eine dritte Waschflasche nachgeschaltet, mit der kontrolliert werden kann, ob in der üblichen Messanordnung mit zwei Waschflaschen das gesamte Selen absorbiert wird. Um die Löslichkeit des Selens in der dritten Waschflasche zu erhöhen, wurde diese zusätzlich gekühlt. Selen kann nicht nur in der Absorptionslösung gelöst werden, sondern auch an den Wänden der Waschflaschen und an den Fritten adsorbieren. Um dieses Selen ebenfalls zu erfassen, wurden die Flaschen nach der Messung mit Bromwasser gespült. Um den Materialeinfluss des Innenrohrs in der Absaugsonde zu überprüfen, wurde alternativ ein Keramikinnenrohr eingesetzt. Sowohl das Kieselglasrohr als auch das Keramikrohr wurden beim Ausbau aus dem Absaugrohr zerstört und konnten deshalb nicht mit Bromwasser gespült werden.

Selenmassenströme in Behälterglaswannen

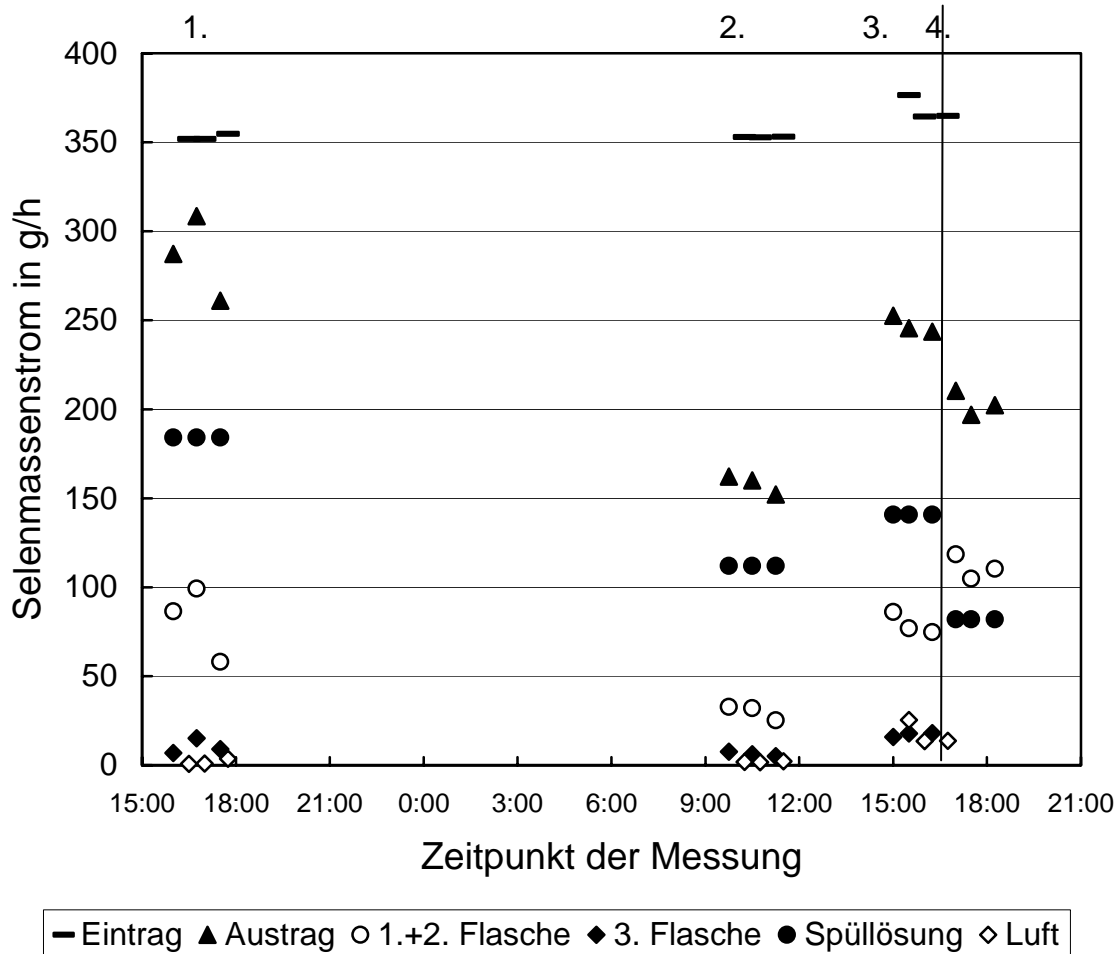


Bild 2: Selenmassenströme an einer U-Flammenwanne gemessen im Kammerkopf.
 1. Feuer rechts, Entnahme durch beheizte Kieselglassonde, 2. Feuer rechts, Entnahme durch beheizte Keramiksonde, 3. Feuer links, Entnahme durch beheizte Kieselglassonde, 4. Feuer links, Entnahme durch unbeheizte Keramiksonde.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Bild 2 zusammengestellt. In keiner der Messungen am Kammerkopf entsprach der Selenmassenstrom, der im Abgas gefunden wurde, der eingetragenen Selenmenge abzüglich der mit dem Glas ausgetragenen Selenmenge. Den höchsten Einzelposten stellt immer die Spüllösung dar, d. h. der überwiegende Teil des Selen schlägt sich an den Wänden der Waschflaschen und an den Fritten nieder. Geringe Mengen Selen wurden auch in der Absorptionslösung der dritten Waschflasche gefunden, jedoch ist dieser Anteil mit maximal 4 % deutlich geringer als die Abweichungen in der Gesamtbilanz. Die gefundenen Selenmengen zeigen bei der Entnahme mit Keramikrohren signifikant niedrigere Werte als bei der Entnahme mit Kieselglasrohren. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich mehr Selen an den Keramikrohren niederschlägt. Unter diesen Bedingungen muss davon ausgegangen werden, dass auch am Kieselglasrohr Selen adsorbiert. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist also der Fehlbetrag zwischen dem zugeführten Selenmassenstrom und dem mit dem Abgas ausgetragenen Selenmassenstrom auf Absorption des Selen in der Absaugsonde zurückzuführen, d. h. dass auch bei hohen Absauggeschwindigkeiten nennenswerte Mengen Selen an den Wänden der Absaugsonde adsorbieren.

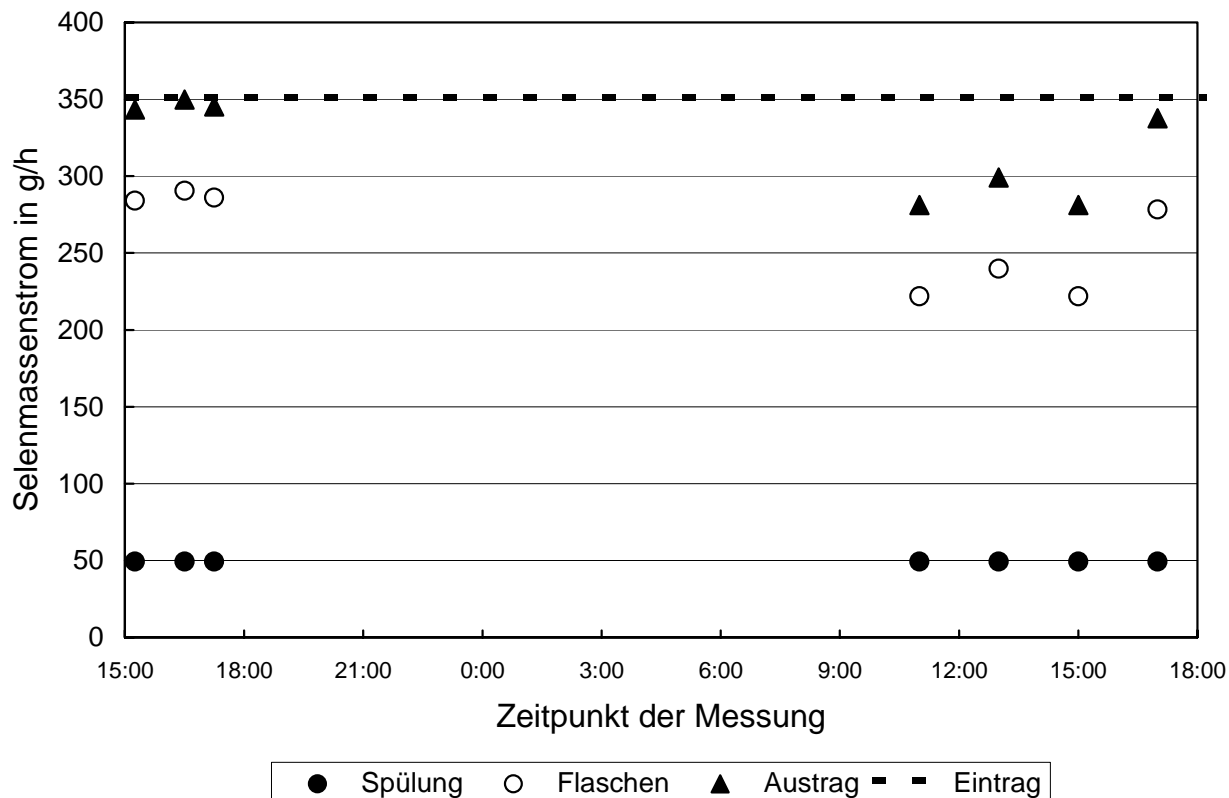


Bild 3: Im Abgassammelkanal (Fuchs) gemessene Selenmassenströme.

In Bild 3 werden die Selenmassenströme, die im Abgassammelkanal gemessen wurden, zusammengefasst. Hier wurden in allen Fällen Kieselglasrohre eingesetzt. Gegenüber den Messungen im Kammerkopf wird der weitaus überwiegende Teil des Selen in der Absorptionslösung aufgefangen. In einigen Messungen deckt sich der im Abgas gemessene Selenmassenstrom mit dem erwarteten Selenmassenstrom. Unter den im Abgassammelkanal herrschenden Abgasbedingungen scheint die Messmethode demnach ausreichend genau zu sein. Insbesondere scheint es nicht zur Adsorption von Selenverbindungen in den Absaugerohren zu kommen. Demnach scheint nicht die Kondensation, sondern eine Reaktion zwischen dem Material der Absaugerohre und den Selenverbindungen die Hauptfehlerursache zu sein. Abweichungen zwischen zugeführter und ausgetragener Selenmenge können sich durch Produktionsschwankungen ergeben. Die eingetragene Selenmenge wurde in Bild 3 nur einmal zu Beginn der Messung kontrolliert. Da die Gesamtuntersuchung sich über mehr als 24 Stunden erstreckte, sind die Differenzen in der zweiten Hälfte der Untersuchung sehr wahrscheinlich auf Änderungen in der Filterstaubzusammensetzung zurückzuführen. Der zeitweilig geringere Selenmassenstrom in Bild 3 überlagert sich auch sichtbar den im Kammerkopf gemessenen Selenmassenströmen. Offensichtlich sind ausschließlich die im Sammelkanal gemessenen Selenmassenströme für die Aufstellung einer Selenbilanz geeignet. Allerdings können Änderungen der Randbedingungen mit der Zeit zu gravierenden Fehlern führen.

Eine weitere kritische Größe bei der Aufstellung von Selenbilanzen ist die Selenkonzentration im Glas. Sie liegt in den meisten Weißgläsern nahe der Nachweisgrenze der Atomemissionsspektrometrie von 0,5 ppm. Eine zusätzliche Kontrolle der im Glas gemessenen Selenkonzentrationen ist über eine Farbmessung möglich. Bild 4 zeigt den Zusammenhang zwischen der Selenkonzentration und dem Farbwert a im CIELab-Diagramm. Der

Farbwert a ist auch von der Eisenkonzentration abhängig, so dass Unsicherheiten im Eisengehalt einen Fehler verursachen, wenn Selenkonzentrationen aus dem Farbwert berechnet werden. Es zeigt sich aber, dass die Streubreite der im Glas gemessenen Selenkonzentrationen deutlich niedriger ist, wenn sie aus der Farbmessung bestimmt wird.

Bild 5 zeigt unter optimalen Randbedingungen an einer U-Flammenwanne gemessene Selenmassenströme und die zugehörigen Selenbilanzen. Die Abweichungen in der Oberofenbilanz entstehen hauptsächlich bei der Selenbestimmung im Abgas. Der Fehler aus der Selenanalyse im Glas beträgt in jedem Fall weniger als 1 % in der Gesamtbilanz.

4. Zusammenfassung

An einer querbeheizten und fünf U-Flammenwannen wurden Selenmassenströme gemessen. Die mit den Rohstoffen zugeführten Selenmassenströme betragen zwischen 30 und 160 g/h, die mit dem Abgas ausgetragenen Selenmassenströme lagen zwischen 20 und 130 g/h, der Selengehalt in den produzierten Gläsern betrug 5-10 ppm. Die aus den gemessenen Selenmassenströmen aufgestellten Selenbilanzen, weisen zum Teil erhebliche Fehler auf, insbesondere wenn der Oberofen als Bilanzgrenze gewählt wird.

Durch Variation verschiedener Messparameter konnte die Hauptfehlerquelle identifiziert werden. Eine nachgeschaltete, gekühlte Absorptionsflasche enthielt nur geringe Mengen Selen, d. h. der Fehler, der üblicherweise bei einer Anordnung mit nur 2 Waschflaschen auftritt, ist gering, verglichen mit anderen Einflüssen. Die Messanordnung wurde im Anschluss an die Messung mit Bromwasser gespült. Die Spüllösung enthielt bei der Messung im Kammerkopf durchweg doppelt soviel Selen wie die Absorptionslösung. Bei der Messung im Sammelkanal wurden über 80 % des Selenmassenstroms in der Absorptionslösung aufgefangen. Der Fehler der Selenbilanz nimmt beim Austausch der Kieselglasabsaugerohre gegen Keramikrohre zu. Das legt die Vermutung nahe, dass die Adsorption der Selenverbindungen in den Absaugerohren die maßgebliche Fehlerquelle ist. Dieser Effekt tritt allerdings nur bei hohen Abgastemperaturen im Kammerkopf auf.

Unter gleichen Randbedingungen weichen die im Kammerkopf gemessenen Selenmassenströme um etwa 20 % nach unten von den im Sammelkanal gemessenen ab. Mit der gegebenen Genauigkeit sind Oberofenbilanzen daher für Parameterstudien ungeeignet. Die Selenbilanzen in den Grenzen des Gesamtprozesses gehen auf, wenn Änderungen der Randbedingungen, die im Verlauf der sich über mehrere Tage erstreckenden Messung auftreten können, berücksichtigt werden.

5. Literatur

- [1] Müller-Simon, H.; Bauer, J.; Baumann, P.: Redoxbehavior of selenium in industrial soda-lime-silica glasses. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 74 (2001) 283 – 291.
- [2] Kircher, U.: Investigations concerning the recycling of filter dust from electrostatic precipitators in the glass industry. *Glastech. Ber.* 66 (1993) 279 – 283.
- [3] Kircher, U.: Untersuchungen zum direkten Wiedereinschmelzen von Stäuben aus Elektrofiltern in der Glasindustrie. Schlussbericht zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 7432. Frankfurt/M. 1992.

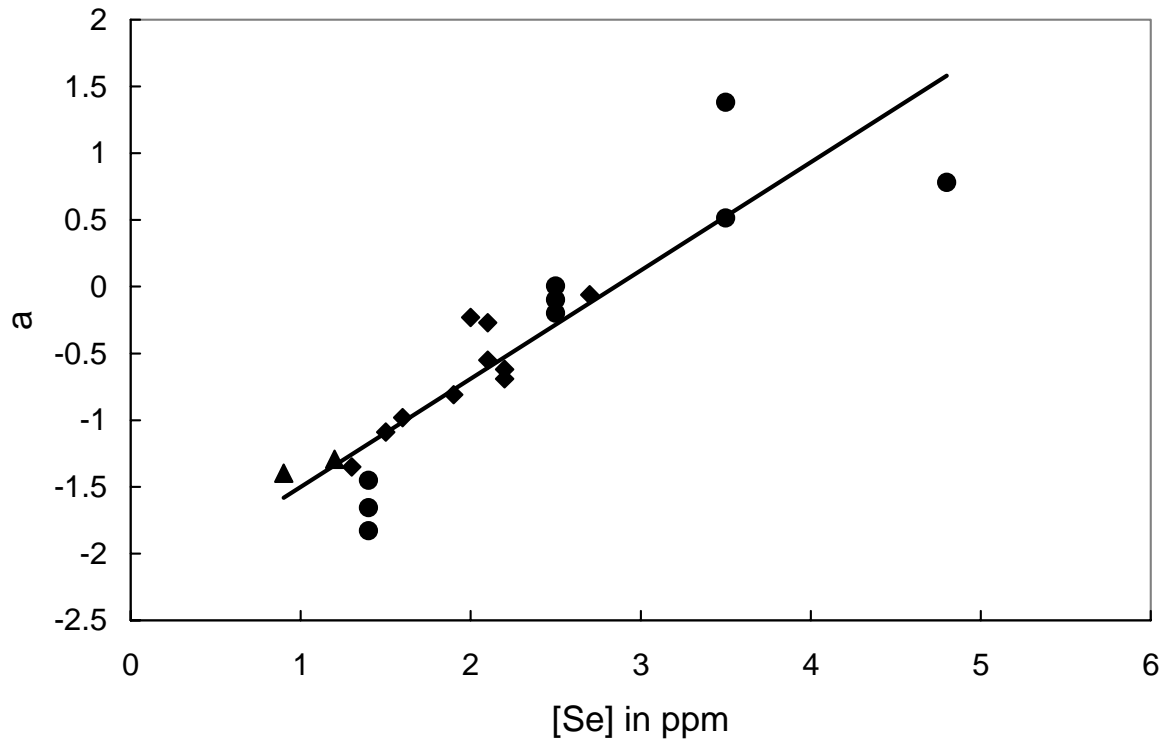


Bild 4: Abhängigkeit des CIELab a-Wertes von der Selenkonzentration im Glas.

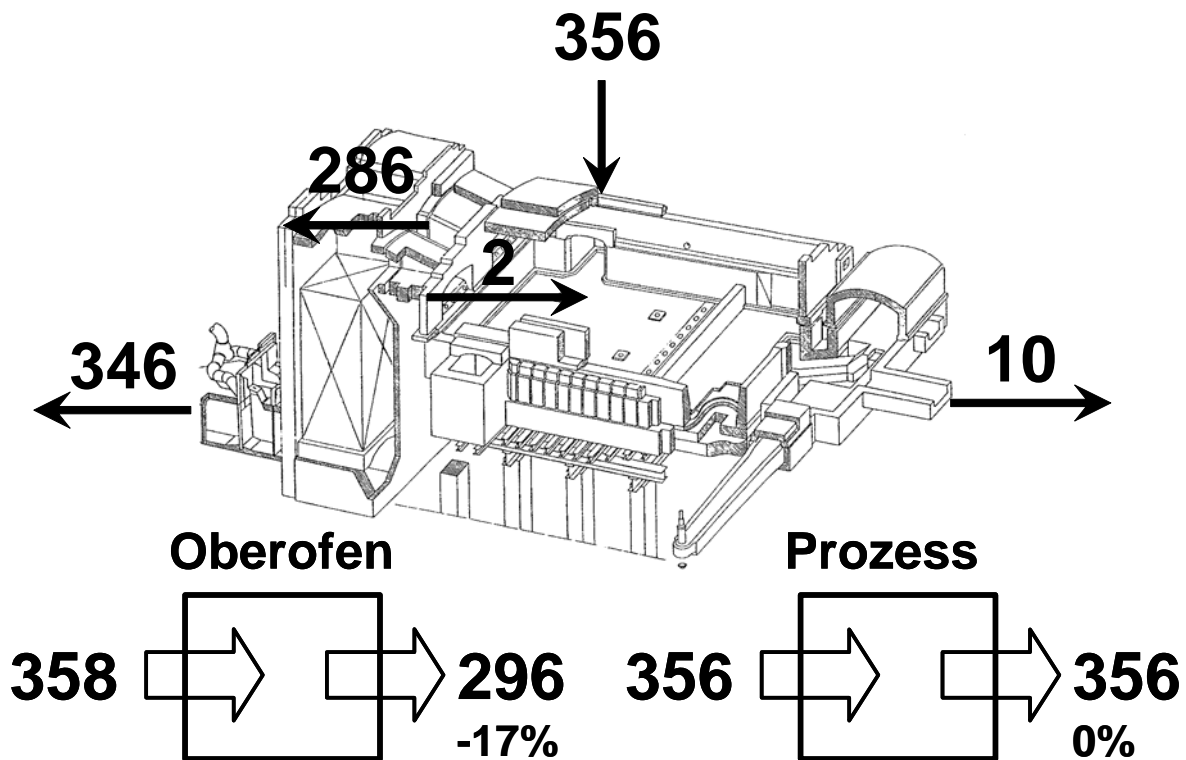


Bild 5: Selenmassenströme in g/h und ihre Bilanzierung an einer U-Flammenwanne.

