

## HVG-Mitteilung Nr. 2074

Verbesserte Reproduzierbarkeit der Selenentfärbung  
durch Optimierung der Ofenparameter (HVG/AiF-Nr. 13217 N)

H. Müller-Simon, HVG, Offenbach

### 1. Einleitung

Die Entfärbung weißer Wirtschafts- und Behältergläser geschieht heute ausschließlich auf der Basis selenhaltiger Rohstoffe. Die Rosafärbung des Selens ist optimal geeignet, um den Grünstich, der durch Eisenverunreinigungen in das Glas eingebracht wird, zu entfärben. Durch die heute gute Verfügbarkeit hat Selen das Mangan als Entfärbemittel vollständig verdrängt. Den positiven Eigenschaften steht jedoch die Schwierigkeit entgegen, die Selenentfärbung reproduzierbar zu handhaben, was häufig zu Problemen bei der Gewährleistung einer einheitlichen Farbqualität führt. Die Schwierigkeiten der Entfärbung mit Selen unter industriellen Bedingungen sind nach herkömmlichem Verständnis durch zwei Problembereiche geprägt: Zum einen verdampfen 80-90% des Selens während des Schmelzprozesses, zum anderen hängt die Farbgebung vom Oxidationszustand des Selens im Glas ab. Im Rahmen eines HVG/AiF-Forschungsvorhabens konnte diese Problemstellung eingegrenzt werden [1]. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass unter industriellen Bedingungen eine Beeinflussung der Selenentfärbung weder durch die Auswahl thermodynamisch stabiler Rohstoffe noch durch eine gezielte Beeinflussung des Redoxzustands möglich ist. Die unbefriedigende Reproduzierbarkeit, die bei der Entfärbung mit Selen beobachtet wird, ist demzufolge maßgeblich auf den Einfluss der Schmelzbedingungen in der Glasschmelzwanne zurückzuführen. Im Rahmen eines abgeschlossenen Forschungsvorhabens wurde versucht, diesen Problembereich näher zu beleuchten. Dazu wurden Selenmassenströme an verschiedenen Behälterglaswannen gemessen und daraus Selenbilanzen erstellt. Hierüber, insbesondere über die Arbeiten zur Verbesserung der Selenkonzentrationsmessung im Abgas, wurde bereits berichtet [2]. Im Folgenden wird auf den Einbindungsgrad des Selens und seine Beeinflussung durch die Ofenparameter näher eingegangen.

### 2. Messung der Selenkonzentrationen im Glas und in der Glasschmelze

Der Einbindungsgrad, d. h. das Verhältnis von im Glas eingebundenem Selen zu dem mit dem Gemenge zugeführten Selen, wird über die Messung der Selenkonzentrationen im Gemenge und im produzierten Glas kontrolliert. Die zugeführte Selenmenge wird mit dem Gemengesatz dokumentiert. Beim Einsatz von Filterstaub muss dieser zusätzlich auf Selen analysiert werden, was wegen der relativ hohen Selenkonzentrationen mit besserer Genauigkeit möglich ist als eine Selenanalyse im Glas. Die maßanalytische Konzentrationsbestimmung wurde mit der Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) durchgeführt. Die Nachweisgrenze dieser Messmethode liegt jedoch mit 0,5 ppm nur wenig unterhalb der Selenkonzentrationen der meisten Weißgläser. Alternative Messmethoden sind die optische Selenmessung über den CIELab-Farbwert  $a$  und elektrochemische Messungen in der Glasschmelze. Wie alle physikalischen Messverfahren müssen diese jedoch mit der Atomemissionsspektrometrie kalibriert werden. Für den CIELab-Farbwert  $a$  liegen eine große Anzahl von Messungen an verschiedenen Weißgläsern über einen weiten Bereich von Selenkonzentrationen vor, so dass bei Berücksichtigung der aktuellen Eisenkonzentration Selen hiermit gut bestimmt werden kann (Bild 1). Elektrochemische Messungen weisen zum Teil erhebliche Streuungen auf, die jedoch bei einer ausreichend hohen zeitlichen Dichte der Messwerte durch Mittelwertbildung eliminiert werden können. Elektrochemische Messungen weisen dann eine Streubreite ähnlich der nasschemischen Messung mit der ICP-AES auf.

## Verbesserte Reproduzierbarkeit der Selenentfärbung

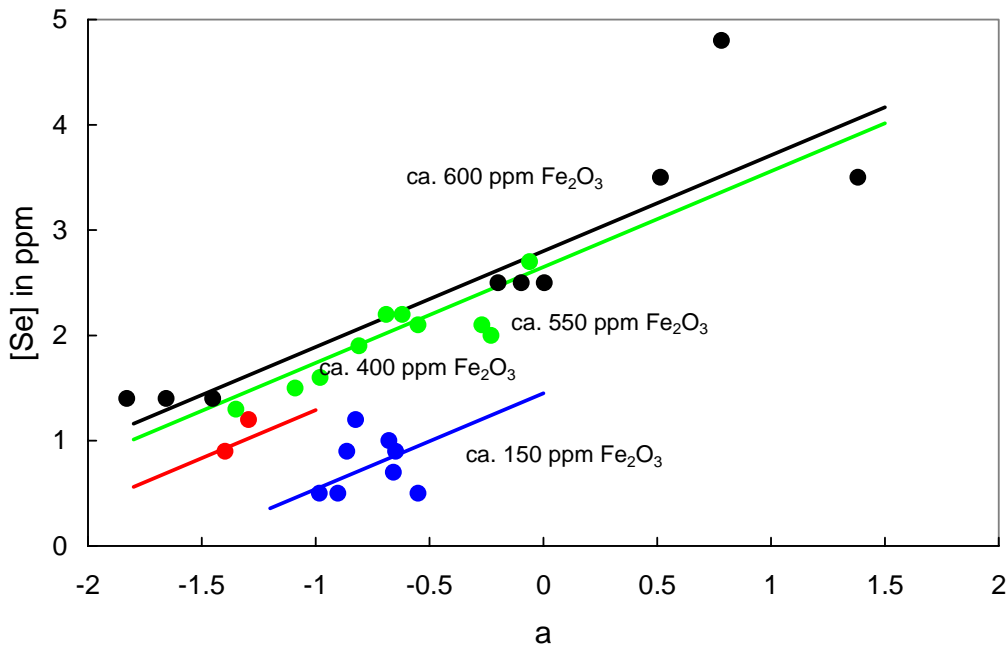


Bild 1: Zusammenhang zwischen dem CIELab a-Wert und der Selenkonzentration in Behältergläsern mit verschiedenen Eisengehalten.

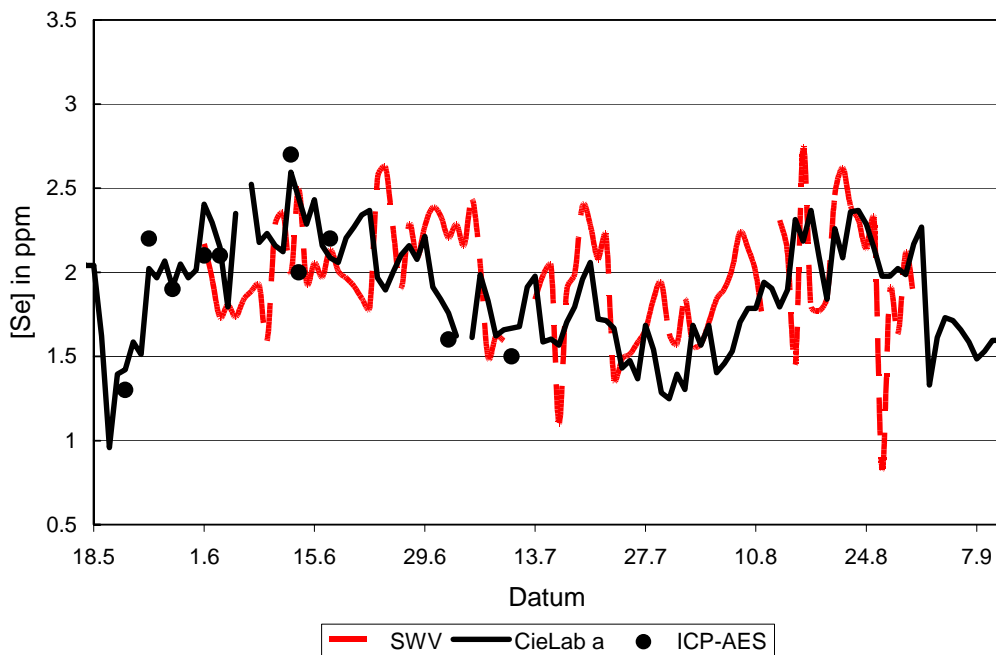


Bild 2: Selengehalte einer Weißglaswanne gemessen mit Atomemissionsspektrometrie, optischer Spektrometrie und Square-Wave-Voltammetrie.

In Bild 2 ist die Änderung der Selenkonzentration in einer Weißglasproduktion nach der nasschemischen, optischen und elektrochemischen Messung für einen ausgewählten Zeitraum aufgetragen. Im Rahmen der gegebenen Messgenauigkeiten sind nur große Änderungen von  $> 0,5$  ppm unterscheidbar. Die Vergleichbarkeit der drei Messmethoden wird dadurch erschwert, dass die Probenahme nur bei der nasschemischen und optischen Messung in unmittelbarer räumlicher und zeitlicher Nähe erfolgt, während für die elektrochemische Messung in der Speiserrinne eine genaue Zuordnung zwischen Messvolumen und produziertem Glas nicht möglich ist.

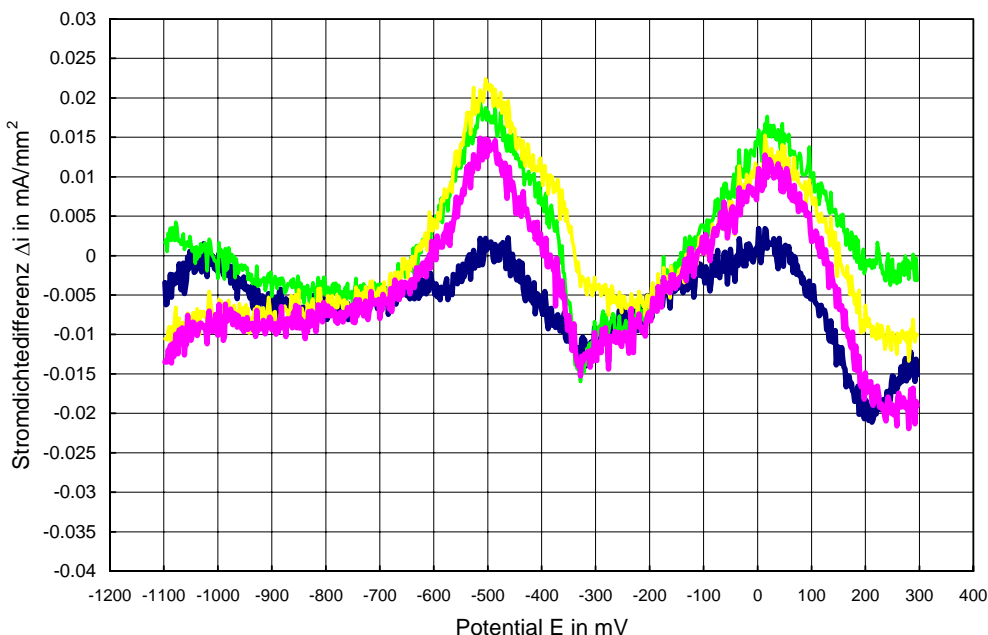


Bild 3: Differenzvoltammogramme gegen einen gemeinsamen Referenzzustand bei variierender Selenkonzentration.

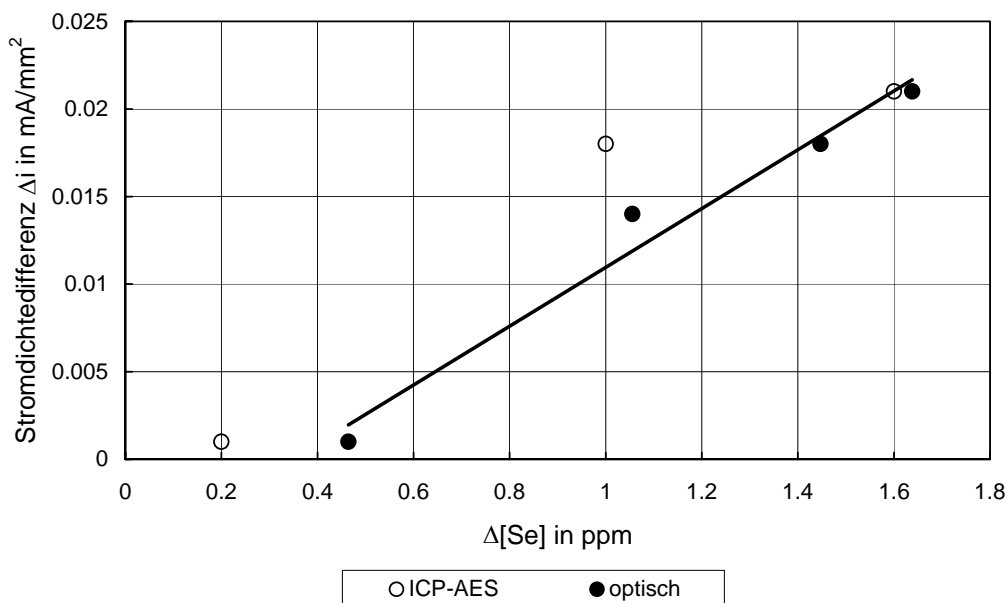


Bild 4: Zusammenhang zwischen den Differenzstromdichten gegenüber einem Referenzzustand am Maximum des Selenpeaks bei -500 mV und der Änderung der Selenkonzentration.

Eine merkliche Verbesserung der Empfindlichkeit der elektrochemischen Selenmessung erhält man durch die Bildung von Differenzvoltammogrammen gegen einen Vergleichszustand (Bild 3). Auf diese Weise können Änderungen der Selenkonzentration von  $\pm 0,2$  ppm Selen detektiert werden (Bild 4). Diese Genauigkeit gilt jedoch nur, so lange die Konzentrationen von Eisen, Schwefel und Chrom konstant bleiben.

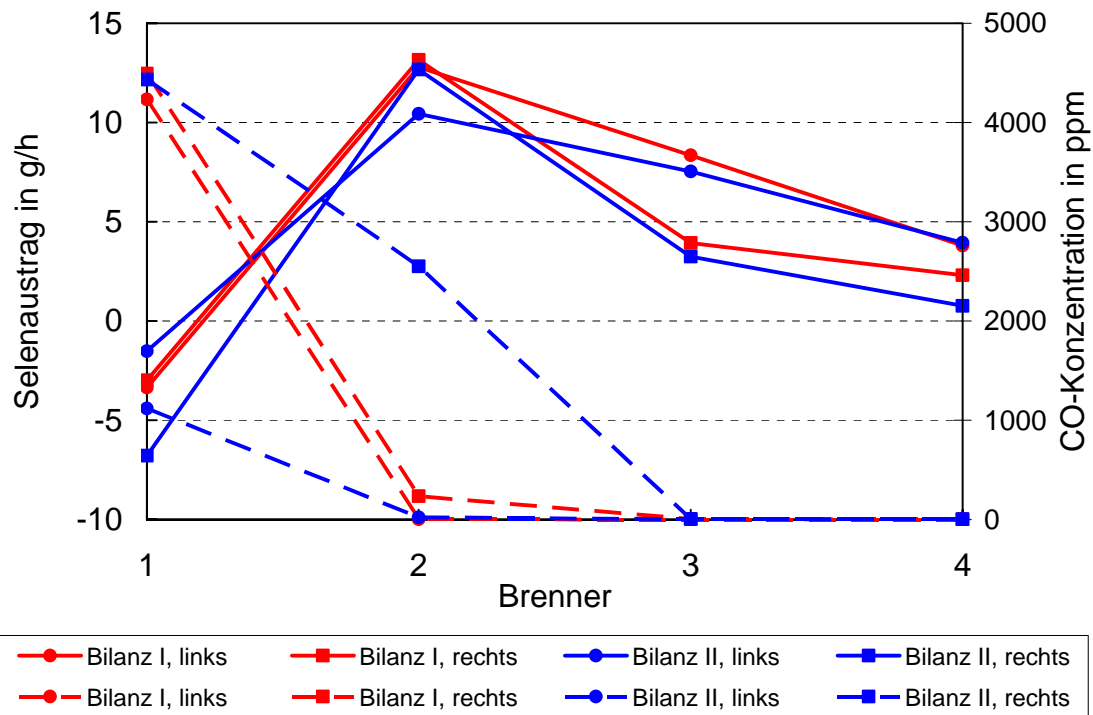


Bild 6: Differenz zwischen dem mit der Verbrennungsluft in den Oberofen eingetragenen und dem mit den Verbrennungsgasen aus dem Oberofen ausgetragenen Selen an einer querbeheizten Behälterglaswanne in g/h.

### 3. Experimentelle Ergebnisse

Bezüglich der Beeinflussung der Seleneinbindung durch die RedoxEinstellung der Schmelz- bzw. Ofenparameter ergaben sich aus den Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens die folgenden Beobachtungen:

- 1) Die auffälligste Abhängigkeit besteht zwischen dem Einbindungsgrad und der Selenkonzentration im Gemenge. Dieser Zusammenhang wird in Bild 5 gezeigt. Offensichtlich wird mit zunehmender Selenkonzentration im Gemenge Selen überproportional mit dem Abgas ausgetragen. Diese Abhängigkeit ergibt sich sehr klar, auch wenn die Messgenauigkeit durch die Unsicherheit hinsichtlich der Filterstaubzusammensetzung und die Selenbestimmung im Glas eingeschränkt wird. Für die Abschätzung des Fehlers in Bild 5 wurden sowohl für die Schwankungen der Selenkonzentration im Filterstaub  $\pm 10\%$  als für den Fehler in der Selenanalytik im Glas  $\pm 10\%$  angenommen.
- 2) In Braunglas, in das Selen mit dem zurückgeführten Filterstaub eingebracht wurde, scheint die Seleneinbindung etwas höher als im Weißglas zu sein (Bild 5). Bei vergleichbaren Scherbengehalten liegt der Einbindungsgrad in Braunglas sogar um einen Faktor 4 über dem von Weißglas.
- 3) In Weißglasschmelzen variiert der Sauerstoffpartialdruck aufgrund der produktionstechnischen Rahmenbedingungen zwischen  $2 \cdot 10^{-2}$  und  $10^{-3}$  bar bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Zwischen dem Sauerstoffpartialdruck und dem Einbindungsgrad war keine Korrelation feststellbar.

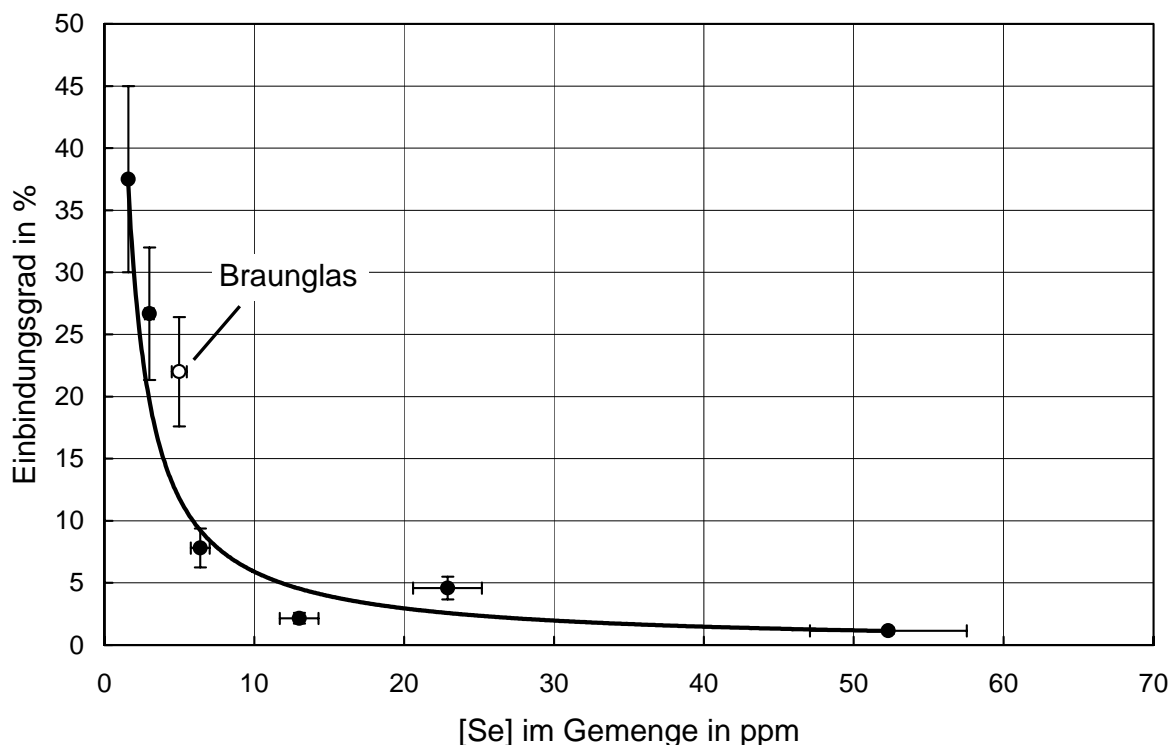


Bild 5: Abhängigkeit der Seleneinbindung von der Selenkonzentration im Gemenge.

- 4) An einer U-Flammenwanne zeigt Zinkselenit unter vergleichbaren Schmelzbedingungen einen signifikant höheren Einbindungsgrad als metallisches Selen. Eine quantitative Aussage ist bei der gegebenen Messgenauigkeit allerdings nicht möglich. In dieser Wanne wurde zur Gewährleistung der Glasqualität die Verbrennung oxidierend geführt.
- 5) Aussagen zur Abhängigkeit der Seleneinbindung vom Scherbenanteil ließen sich nicht machen, da während der kontinuierlichen elektrochemischen Selenmessung keine ausreichend starken Änderungen der Scherbenzugaben vorgenommen wurden, auch bei den Selenmassenstrommessungen an verschiedenen Schmelzwannen dominierte der Einfluss der Selenzugabe. Rückschlüsse auf einen Einfluss der spezifischen Belastung sind dadurch ebenfalls nicht möglich. Hinzu kommt, dass sich zwischen den untersuchten Aggregaten die spezifische Belastung und der Scherbenanteil aufgrund der jeweils produzierten Qualität nicht unabhängig voneinander ändern.
- 6) An querbeheizten Glasschmelzwannen ist es im Prinzip möglich, den Selenaustrag aus dem Gemenge und der Glasschmelze den Prozessschritten Gemengereaktion und Läuterreaktion zuzuordnen. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich reproduzierbar ein Verschwinden des Selenaustrags im Bereich des 1. Brennerports (Bild 6). Dieses Verschwinden korreliert mit einem deutlichen Anstieg der CO-Emissionen in diesem Bereich, so dass vermutlich die sehr reduzierend eingestellte Verbrennung für die geringen Selenemissionen verantwortlich ist.
- 7) Beim Einsatz von metallischem Selen in einer querbeheizten Behälterglaswanne wurde keine Abhängigkeit von der Korngröße festgestellt. Daraus darf geschlossen werden, dass zumindest im Fall des metallischen Selens die Kinetik eine deutlich geringere Rolle spielt als die Reaktionsgleichgewichte.

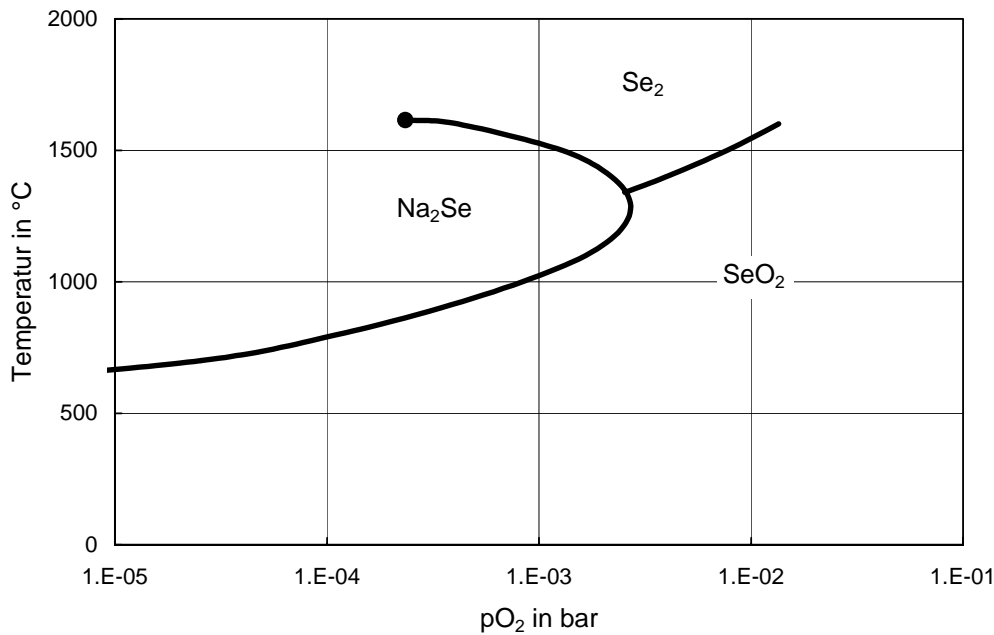


Bild 7: Existenzbereich von Na<sub>2</sub>Se als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks.

#### 4. Diskussion

Nur unter sehr stark reduzierenden Bedingungen, sei es durch die Einstellung des Gemenges oder den Einfluss der Ofenatmosphäre, findet man bei Behältergläsern eine Erhöhung der Seleneinbindung. Eine erhöhte Seleneinbindung durch Oxidation, wie sie bei der Herstellung von Bronzegläsern genutzt wird, lässt sich unter den in der Behälterglasproduktion herrschenden Bedingungen nicht beobachten. Thermodynamische Berechnungen zeigen, dass sich unter reduzierenden Bedingungen Na<sub>2</sub>Se bildet, das auch bei hohen Temperaturen stabil ist (Bild 7). Hierin liegt vermutlich die messbar höhere Seleneinbindung unter reduzierenden Bedingungen in Bild 5 und 6. Ob sich dieser Effekt bei der Herstellung von weißem Behälterglas nutzen lässt, hängt primär von der Eisenkonzentration ab, d. h. in welchem Verhältnis die zusätzliche Entfärbung zur Erhöhung des blauen Farbstichs bei zunehmender Konzentration an zweiwertigem Eisen durch die Reduktion steht. Ob sich eine lokale höhere Einbindung, wie sie im Fall der Querbrennerwanne beobachtet, auch in einem höheren Einbindungsgrad niederschlägt, lässt sich den Messergebnissen nicht entnehmen. Auch die stabilsten Oxide des Selens zerfallen unterhalb von 700 °C. Die höhere Einbindung des Selens in stark oxidierend eingestellten Gemengen ist möglicherweise auf das Einschmelzverhalten der Oxidationsmittel zurückzuführen, die zum Teil niedrigschmelzende Eutektika bilden und so durch Bildung einer Primärschmelze das Entweichen des SeO<sub>2</sub> behindern. Dieser Effekt lässt sich bei den in der Behälterglasproduktion üblichen hohen Scherbengehalten in den meisten Fällen nicht nutzen.

- [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] Müller-Simon, H.; Gitzhofer, K.: Selenmassenströme in Behälterglaswannen. *HVG-Mitteilung Nr. 2067* (2004)