

## HVG-Mitteilung Nr. 2082

### Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissionsminderung staub- und gasförmiger Borverbindungen (AiF-Nr. 13419N)

K. Gitzhofer, HVG, Offenbach

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens wurden an 18 Anlagen aus dem Bereich der Glasindustrie Untersuchungen durchgeführt, wobei zusätzlich sporadisch durchgeführte Bormessungen an 4 Anlagen aus zurückliegenden Jahren mitberücksichtigt wurden. Neben der Charakterisierung des Verdampfungsverhaltens von Bor aus verschiedenen industriell hergestellten Borosilicatglasschmelzen durch Bestimmung der staub- und gasförmigen Borverbindungen im ungereinigten Abgas (Rohgas), wurde auch das Abscheideverhalten der installierten Abgasreinigungsanlagen untersucht. An jeder Anlage, die eine messtechnische Erfassung der Boremissionen im ungereinigten Abgas erlaubte, wurden neben den Reingasmessungen auch Rohgasmessungen durchgeführt. Zur Aufstellung von Massenbilanzen wurden außerdem an vielen Anlagen Gemenge- und Filterstaubproben gesammelt und analysiert.

Der Anteil an staubförmigen Borverbindungen im Rohgas ist stark vom Alkaligehalt, möglicherweise auch vom Erdalkaligehalt der erschmolzenen Gläser abhängig. Bei alkalireichen Gläsern findet man im Abgas auch hohe Gesamtstaubkonzentrationen, wodurch Reaktionspartner beispielsweise zur Natriumboratbildung zur Verfügung stehen. Bei alkaliarmen Gläsern dominiert der Anteil der gasförmigen Borverbindungen im Verhältnis zur gesamten Bormission, bei alkalifreien Gläsern spielen die staubförmigen Borverbindungen im Rohgas nur eine untergeordnete Rolle.

Die höchste Verdampfungsrate an Bor wurde mit 7,4 % an einer Brennstoff-Sauerstoff-beheizten Glasschmelzwanne (Oxy-Fuel-Wanne) im Spezialglasbereich vorgefunden. An einer konventionell befeuerten Faserglaswanne (E-Glas) wurde beispielsweise ein Wert von 5,3 % vorgefunden. Die höchsten staubförmigen Borkonzentrationen im Rohgas wurden ebenfalls an einer Oxy-Fuel-Wanne im Spezialglasbereich mit 271 mg/m<sup>3</sup> festgestellt, die gasförmige Borkonzentration lag an dieser Anlage bei 72 mg/m<sup>3</sup>. Die höchste gasförmige Borkonzentration im Rohgas betrug 359 mg/m<sup>3</sup>. Sie wurde ebenfalls an einer Oxy-Fuel-Wanne gemessen, die ein alkalifreies Spezialglas erschmilzt. Die staubförmige Borkonzentration im Rohgas lag hier bei lediglich 6 mg/m<sup>3</sup>. Sämtliche Messergebnisse deuten darauf hin, dass die Borverdampfung aus der Glasschmelze bei Oxy-Fuel-Wannen höher ist als bei konventionell beheizten Glasschmelzwannen, die mit Luft als Oxidationsmedium arbeiten.

Im Gegensatz zu fossil beheizten Glasschmelzwannen liegen die Emissionen von voll-elektrisch beheizten Glasschmelzwannen mit "kaltem Oberofen" – sog. Cold-Top-Wannen – auf deutlich niedrigerem Niveau. Die auf der Glasschmelze liegende Gemengeschiebt schmilzt von unten her ab und schirmt gleichzeitig den Ofenraum gegenüber der Strahlung des geschmolzenen Glases ab. Dadurch wird die Staub- und Schadgasemissionen in erster Linie verursachende Verdampfung stark eingeschränkt. Die Gemengedecke übernimmt damit die Funktion einer Sorptionsstufe, da die freigesetzten Gemengegase, die beim Aufschmelzen der Glasrohstoffe entstehen, durch die Gemengeschiebt strömen müssen. Die sauren Abgasbestandteile können damit von der Gasphase durch Reaktion mit den Alkalien bzw. Erdalkalien im Gemenge zu Feststoffen wie z.B. NaCl oder Natriumboraten reagieren. Die Borverdampfungsrate liegt bei diesem Wannentyp um Größenordnungen unter derjenigen einer fossil befeuerten Glasschmelzwanne.

Die Abscheidung staubförmiger Borverbindungen funktioniert sowohl bei E-Filtern als auch bei Gewebefilteranlagen sehr gut. Problematisch sind die aufwachsenden Borschichten an kalten Stellen der Filteranlage und des Abgassystems. Die Abscheidung gasförmiger Borverbindungen gestaltet sich deutlich schwieriger. Sie wird durch die Abgaszusammensetzung und die Höhe der Abgastemperatur dominiert und lässt sich nur durch einen hohen apparativen Aufwand bei der Abgasreinigungsanlage, bzw. an bestehenden Filteranlagen mit Trockensorptionsstufe durch hohe Sorptionsmitteldosierung erzielen. Auch im Reingas einer Abgasreinigungsanlage, die aus einem Wäscher mit nachgeschaltetem Fließbandfilter (filternder Abscheider) besteht, wurden nicht vernachlässigbare gasförmige Borverbindungen nachgewiesen. Schüttschichtfilter zeigten bei der Abscheidung staubförmiger Verbindungen den schlechtesten Abscheidegrad. Trotz beachtlicher Minderungsraten bei den gasförmigen Borverbindungen sind insbesondere bei entsprechend hohen Borkonzentrationen im Rohgas an Elektrofilteranlagen mit hoher Abgastemperatur, aber auch bei filternden Abscheidern mit deutlich niedrigeren Abgastemperaturen, mit dem Austritt der Reingase in die Atmosphäre weiterhin sichtbare Abgasfahnen zu erkennen.

Anhand von gezielten Minderungsversuchen durch Änderung der Sorptionsmittelart und/oder der Sorptionsmittelmenge an Trockensorptionsstufen von filternden Abscheidern wurde nachgewiesen, dass sich die Minderungsraten, insbesondere durch den Einsatz von Natriumbicarbonat, verbessern lassen. Die Minderung an gasförmigen Borverbindungen wurde dabei je nach Sorptionsmittelmenge von 34 % auf bis zu 79 % gesteigert. Allerdings muss der Erfolg mit einem sehr hohen Sorptionsmitteleinsatz erkauft werden. Die besten Minderungsraten bei den gasförmigen Borverbindungen wurden mit 91 % an einer dreistufigen Gewebefilteranlage mit sehr hohem Sorptionsmitteleinsatz ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und Filterstaubrückführung vorgefunden.

An vielen Anlagen wurden Borbilanzen aufgestellt. Während die Bilanzen mit der Systemgrenze Glasschmelzwanne an den meisten Anlagen schlüssig waren, d.h. die in das System über das Gemenge eingetragene Bormengen deckten sich weitgehend mit den ausgehenden Bormengen über das Glas bzw. die Emissionen, zeigten die Bilanzen mit der Systemgrenze Filteranlage nicht immer gute Übereinstimmungen. Hier wurde öfter eine Diskrepanz zwischen der Bormenge vorgefunden, die sich aus der Differenz zwischen den rohgasseitigen und den reingasseitigen Boremissionen und der Bormenge im abgeschiedenen Filterstaub ergibt. Die Bilanzergebnisse deuten auf die Schwierigkeiten einer repräsentativen Filterstaubprobenahme hin. Nur im Fall einer exakten Bestimmung des Borgehaltes im Filterstaub zusammen mit einer genauen Bestimmung der Filterstaubmenge lassen sich schlüssige Bilanzen über die Filteranlage aufstellen.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Messergebnisse der untersuchten Anlagen im Ausgangszustand zusammengefasst. Bei sämtlichen Angaben handelt es sich um Mittelwerte aus mehreren Messungen. Die Angaben sind auf trockenes Abgas im Normzustand bezogen. Bei konventionell befeuerten Glasschmelzwannen sind die Konzentrationen auf Abgas mit 8 Vol.-%  $\text{O}_2$  bezogen, bei Oxy-Fuel- und Elektrowannen handelt es sich um gemessene Konzentrationen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der wichtigsten Messergebnisse

Anlage	Anzahl der Beheizung Schmelzaggregate	Spez. Bor-Abdampfrate Emission [%]	Bor-Konzentration Rohgas [mg/m <sup>3</sup> ]		Bor-Konzentration Reingas [mg/m <sup>3</sup> ]		Bor-Emission Gesamt [g/h]		Bor-Minderung [%]		
			Staubf.	Gasf.	Staubf.	Gasf.	Rohgas	Reingas	Staubf.	Gasf.	Gesamt
A	6	-	39,9	254,8	0,03	14,0	2459	191,0	99,9	91,0	92,2
B	1	5,34	57,3	232,7	0,67	183,5	4195	2667	98,8	21,1	36,4
C	1	5,72	270,7	72,2	0,04	31,0	3410	486,8	99,9	32,7	85,7
D	1	7,40	5,9	358,8	0,02	100,8	2416	1549,7	99,3	33,8	35,9
E	1	4,22	140,9	44,7	0,01	20,1	2472	313,7	99,9	47,3	87,3
F	1	-	39,5	234,0	8,0	130,9	1751	997,0	77,3	37,3	43,1
G	1	-	8,6	255,0	5,6	120,0	1231	586,0	36,7	52,9	52,4
H	1	2,37	198,9	2,6	0,4	2,1	1162	15,5	99,8	19,2	98,7
I	1	0,09	0,4	24,1	0,04	6,5	63,1	22,5	84,4	64,1	64,3
J	1	-	-	-	-	2,7	-	20,1	-	-	-
K	1	-	-	-	0,4	1,3	-	2,9	-	-	-
L	1	-	-	-	-	1,1	-	3,8	-	-	-
M	2	-	57,0	0,8	0,02	0,6	175,3	2,1	99,9	8,7	98,8
N	2	-	-	-	-	15,8	-	374	-	-	-
O	1	-	-	-	0,4	11,7	-	50,8	-	-	-
P	4	-	77,9	35,0	1,4	33,7	5072	1150	98,2	3,7	77,3
Q	6	-	-	-	0,02	5,7	-	130	-	-	-
R	5	-	80,4	9,6	1,2	6,4	1742	147	98,5	33,3	91,6

- : Nicht bestimmt

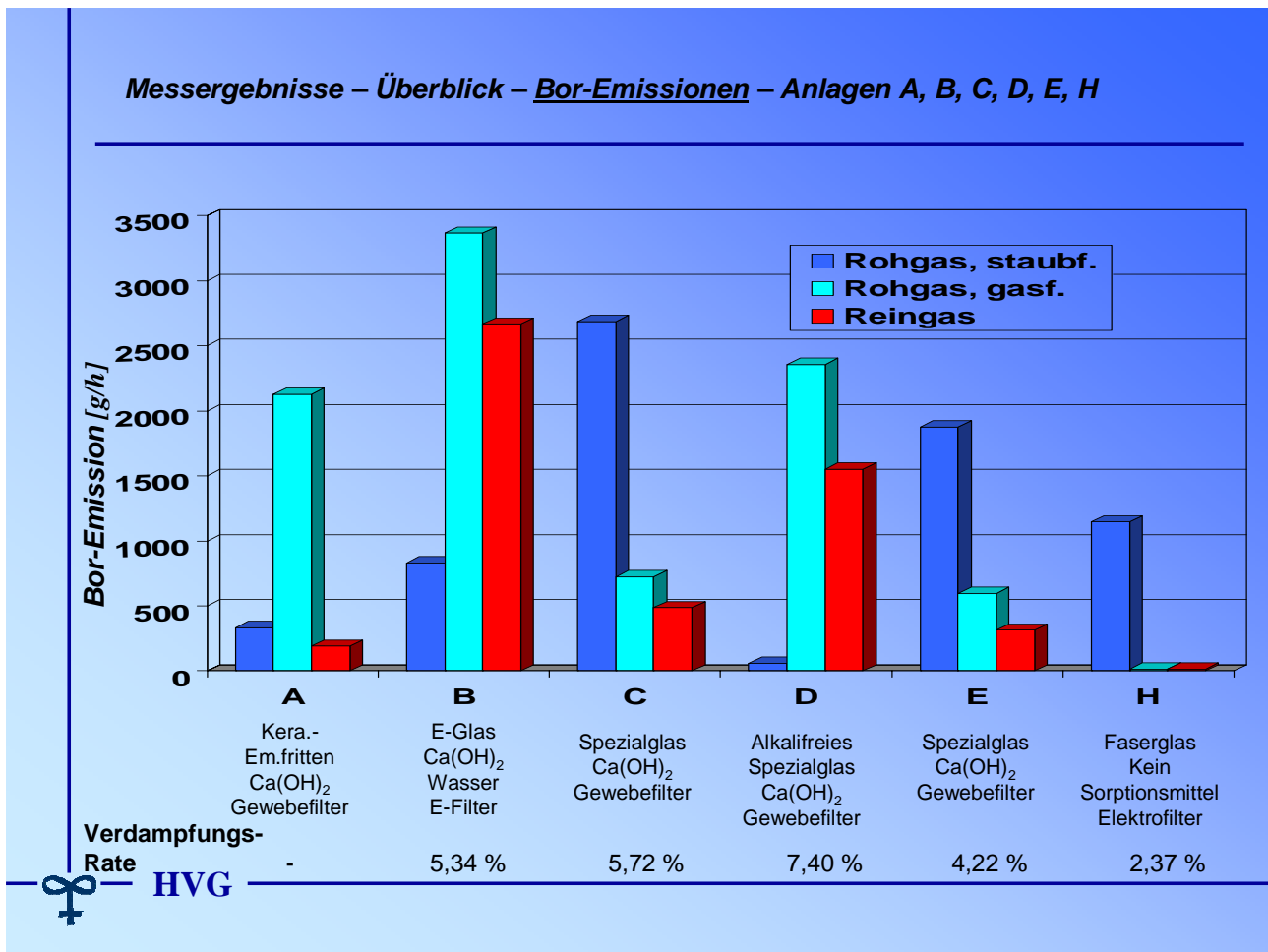


Bild 1: Messergebnisse Boremissionen.

In Bild 1 sind die Ergebnisse der Anlagen, die hinsichtlich ihres Emissions- und Abscheideverhaltens an gas- und staubförmigen Borverbindungen im Ausgangszustand die aufschlussreichsten Ergebnisse lieferten, zusammengestellt.

Durch die Untersuchungen wurden neue Erkenntnisse gewonnen, die für eine Weiterführung der Aktivitäten im Hinblick auf deutliche Verbesserung der Abscheidung gasförmiger Borverbindungen unter Beachtung wirtschaftlicher Aspekte plädieren. Erfolg versprechend ist z.B. die Eindüsung von Sorptionsmitteln, deren Zusammensetzung auf das jeweilige Abgas angepasst und den Abgasen unmittelbar nach Verlassen des Schmelzofens beigemischt werden sollten. Vorbild könnte die Abgaszusammensetzung der Anlage H sein. Dort wurden sehr hohe Borkonzentrationen im Rohgas festgestellt, die nahezu vollständig, selbst bei Abgastemperaturen von 400 °C, staubförmig vorlagen und damit eine problemlose Abscheidung ermöglichten.

Das Forschungsvorhaben wurde durchgeführt mit freundlicher Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), Köln, den Betreibern der Glashütten und der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Offenbach/Main. Finanziert wurde das Projekt mit Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit in Berlin. Wir danken allen genannten Institutionen.