

HVG-Mitteilung Nr. 2086

Primäre NO_x-Reduzierung bei querbeheizten Flachglaswannen:
Sind 800 mg NO_x/Nm³ erreichbar?

A. Kasper, SAINT-GOBAIN Glass Deutschland, Herzogenrath
G. Leyens, SAINT-GOBAIN Glass Deutschland, Aachen

Vortrag im Fachausschuss VI der DGG am 14.10.2004 in Würzburg

Zusammenfassung

Der vorliegende Artikel geht auf die Situation der NO_x-Emissionen und der damit verbundenen Umweltschutzmaßnahmen in der Flachglasindustrie aus wissenschaftlicher und praktischer Sicht ein.

Zunächst – zum besseren Verständnis – eine Zusammenfassung des heutigen Wissensstandes bezüglich der Bildungsmechanismen der Stickstoffoxide, die zuerst verstanden sein müssen, um daraus Maßnahmen zur NO_x-Minderung für die Praxis abzuleiten.

Es folgen zwei Beispiele, wie an realen Flachglasschmelzwannen durch konsequente Umsetzung des theoretischen Wissens einerseits, andererseits durch z. T. jahrelanges, gezieltes und konsequentes Probieren die behördlich auferlegten Grenzwerte erreicht und dauerhaft unterschritten werden konnten. Unsere Antwort auf die im Titel gestellte Frage ist daher ein zuversichtliches: „Ja!“.

Einleitung; NO_x – Emission von Schmelzwannen für Flachglas

Es ist allgemein bekannt, dass gerade die großen Schmelzöfen der Floatglasproduktion ganz besonders hoch mit Stickoxiden belastet sind. Diese quer beheizten Glasöfen arbeiten besonders energieeffizient, da ihre Verbrennungsluft in großen Regeneratoren sehr effektiv auf bis zu 1350 °C vorgeheizt wird. Das Vorheizen bedingt eine hohe Einsparung an Primärenergie im Bereich von 50 %, so dass es – unter dem Gesichtspunkt der Kosteneffizienz, aber auch unter dem der Umweltbelastung – unerlässlich ist.

Nachteilig, wenngleich unter dem Gesichtspunkt der sehr hohen Produktqualität unerlässlich, sind die sehr hohen Prozesstemperaturen. Nur so gelingt es, das Glas hinreichend zu homogenisieren. Optische Fehler im Flachglas werden heute in Milli-Dioptrien gemessen; Glas, das die Anforderung in dieser Hinsicht nicht erfüllt, ist schlicht unverkäuflich.

Andererseits bedingen hohe Prozesstemperaturen praktisch automatisch hohe NO_x-Emissionen. Die Gründe hierfür sind grundsätzlicher, d.h. thermodynamischer Art: die NO_x-Konzentration in einem Gasgemisch steigt exponentiell mit der Temperatur an.

Stickstoff - Oxide = Stickoxide

Im Abgas von Glasschmelzwannen sind ausschließlich die Stickoxide NO und NO₂ enthalten. Andere Stickoxide (wie z.B. das als Lachgas bezeichnete N₂O) sind bei den hohen Temperaturen des Glasschmelzprozesses nicht stabil.

Quellen für diese kurz als NO_x bezeichneten Schadstoffe sind:

- Brennluft

Bei hohen Temperaturen, oberhalb von etwa 1200 °C, beginnen die Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle der Luft in merklichem Ausmaß miteinander zu reagieren. Bei diesem oft als "Luftverbrennung" bezeichneten Vorgang entsteht in einer komplizierten Reaktionskette (die stets mit der Aufspaltung eines Sauerstoffmoleküls beginnt) zunächst Stickstoffmonoxid (NO). Es wird aufgrund seiner Entstehung, rein durch Temperaturerhöhung, auch als "thermisches NO" bezeichnet, und ist normalerweise die hauptsächliche Quelle der von Glasschmelzöfen emittierten Stickoxide.

Ein anderer, weitaus komplizierterer Entstehungsmechanismus läuft in der Flammenfront ab [FENIMORE]. Das so entstehende Stickoxid wird als "Prompt-NO" bezeichnet. Es spielt allerdings in Glasschmelzwannen nur eine untergeordnete Rolle, weil die notwendigen sehr hohen Temperaturen in der Flammenfront normalerweise nicht erreicht werden.

Stickstoffmonoxid reagiert erst beim Abkühlen auf unter 500 °C mit weiterem Sauerstoff zum Stickstoffdioxid (NO₂), das daher im Abgas der Glasschmelzwannen stets in mehr oder weniger hoher Konzentration (bis zu ca. 10 % des NO_x) vorgefunden wird. NO₂ wiederum reagiert unter atmosphärischen Bedingungen weiter zur Salpetersäure, die ihrerseits einen Teil des sauren Regens ausmacht. Auf weitere Details der komplexen Atmosphärenchemie der Stickoxide kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

- Nitratzusatz

Nitrate zersetzen sich im Glasgemenge bei Temperaturen ab ca. 400 °C unter Bildung von Stickoxiden und Sauerstoff. Im Wesentlichen reagiert der gebildete Sauerstoff mit Gemengebestandteilen (Sb₂O₃, As₂O₃), während die Stickoxide entweichen und daher zur NO_x-Emission beitragen. Dieser Beitrag kann erheblich sein und bei der Spezialglasproduktion zu einer Verdoppelung der Emission führen. Eine Konkurrenzreaktion zu dieser gewollten Läuterreaktion ist die Reaktion der Nitrate mit feinkörnigem Kohlenstoff, der beispielsweise von Natur aus in den Rohstoffen enthalten ist. Dabei zersetzen sich die Nitrate zu elementarem Stickstoff, so dass die nitratbedingte NO_x-Emission z.T. erheblich vermindert werden kann.

Flachglas wird üblicherweise mit Natriumsulfat geläutert, so dass diese Emissionsquelle im Regelfall keine Rolle spielt. Gelegentlich muss dem Gemenge jedoch aus Gründen der Glasqualität eine geringe Menge Nitrat zugesetzt werden. In diesem Fall reagiert das Nitrat überwiegend im Gemenge, so dass nur eine kaum merkliche Erhöhung der NO_x-Konzentration auftritt.

- Chemisch gebundener Stickstoff im Brennstoff

Erdgas enthält normalerweise keinen gebundenen, sondern bis zu 15 % molekularen Stickstoff (holländisches „Groninger“ Erdgas). Dieser verhält sich chemisch wie der Luftstickstoff. Schweröl dagegen kann chemisch gebundenen Stickstoff enthalten, der schon bei niedrigen Temperaturen "verbrennt". Diese Stickstoffquelle liefert daher einen quasi konstanten Grundbeitrag zur gesamten NO_x-Emission. Enthält das Öl beispielsweise 0,1 % Stickstoff, ergibt sich rechnerisch ein Beitrag von rund 250 mg NO_x/Nm³.

Temperatur: Thermodynamischer Einfluß

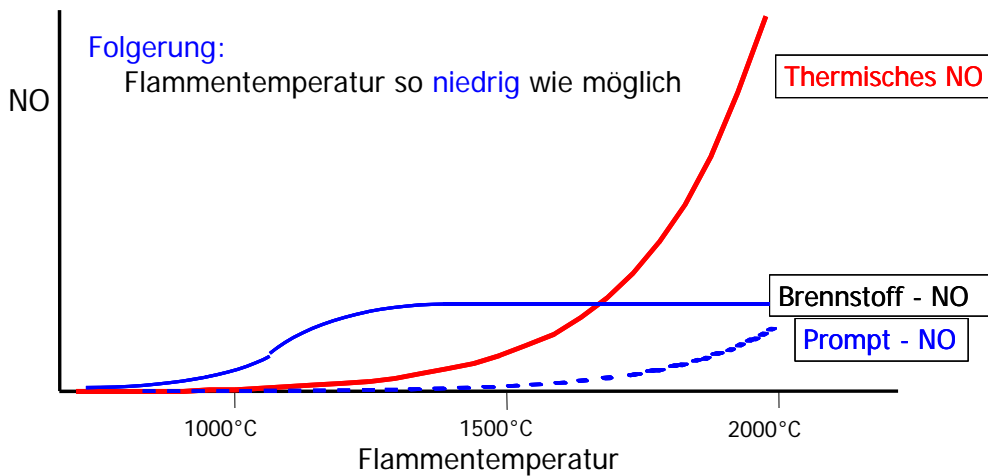
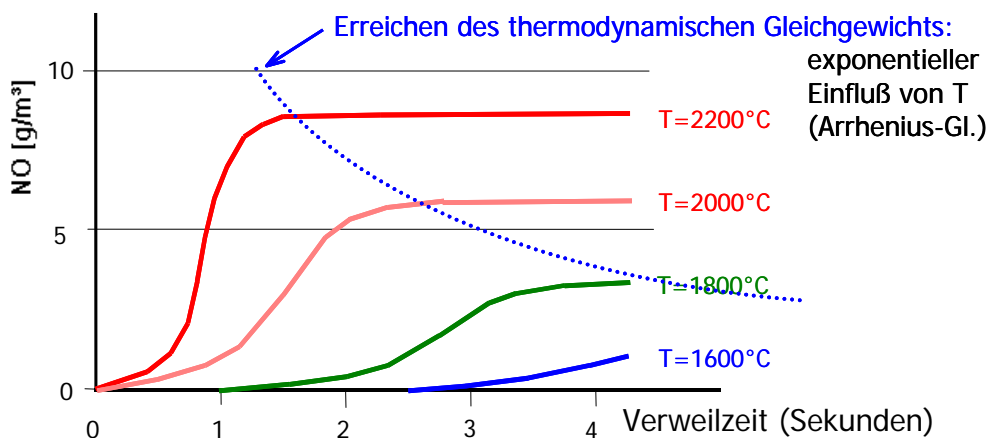


Bild 1: Thermodynamischer Einfluss auf die Bildung von NO.

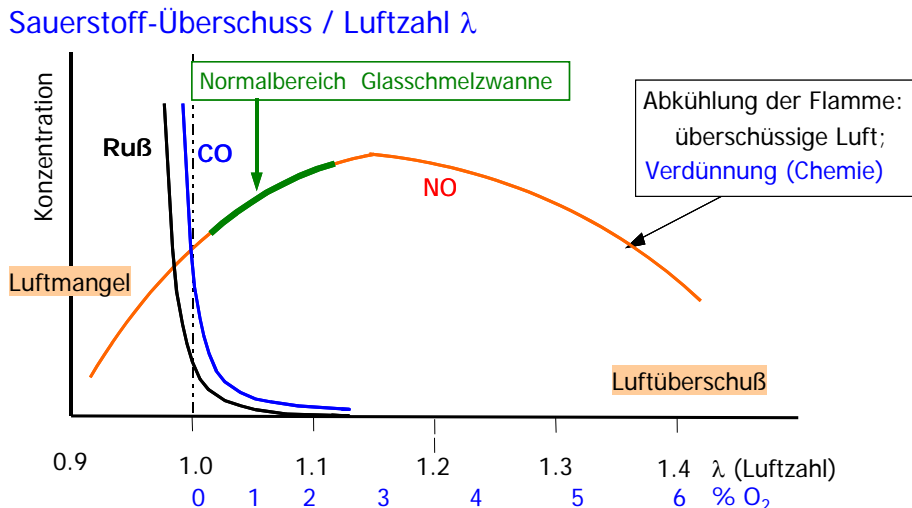
Temperatur: Reaktionskinetischer Einfluß



Folgerung: Ofenraumtemperatur möglichst gleichmäßig

Bild 2: Einfluss der Luftzahl auf die NO_x-Bildung.

Bei der Bildung der Stickoxide in der Gasphase des Glasschmelzofens ist die Temperatur ein entscheidender Einflussfaktor. Dies hat zwei Gründe. Erstens steigt mit zunehmender Temperatur die durch die Thermodynamik bestimmte Gleichgewichtskonzentration exponentiell (Bild1). Beträgt sie bei 1700 °C beispielsweise 2000 mg NO_x/Nm³, ist sie bei 2000 °C unter gleichen Randbedingungen schon rund doppelt so hoch. Zweitens beschleunigt sich auch die Gleichgewichtseinstellung ("Kinetik" der Reaktion; Bild 2). Beträgt die notwendige Zeit bei 1700 °C noch ca. 7 Sekunden, sind es bei 2000 °C schon weniger als 3 Sekunden. Es ist daher bekannt, dass eine möglichst niedrige und gleichmäßige Temperatur des Ofenraums erheblich zur Absenkung der NO_x- Emissionen beiträgt.



Folgerung: Luftzahl möglichst niedrig,
aber >1.0 wegen CO- und Rußbildung

nach DELACROIX et al.:
Réduction des émissions d'oxydes
d'azote dans l'industrie du verre,
Paris 1996

Bild 3: Sauerstoff-Überschuss und Luft-Zahl.

- Einfluss der Luftzahl λ

Der zweite bedeutende Einflussfaktor ist der Luftfaktor (Luftzahl) λ . Man versteht darunter das Verhältnis zwischen dem tatsächlich zugeführten Sauerstoff und dem mindestens für die stöchiometrische Verbrennung notwendigen Sauerstoff. Glaswannen werden üblicherweise mit leicht überstöchiometrischen Flammen gefahren ($\lambda = 1,02 - 1,10$). Da sich in diesem Bereich die Flammentemperatur mit zunehmendem λ erhöht¹, und außerdem für die Reaktion zunehmend mehr freier Sauerstoff zur Verfügung steht, steigen auch die NO_x- Emissionen stark an. Nahstöchiometrische Fahrweise ist daher im Sinne einer niedrigen NO_x- Emission unabdingbar; andererseits sollte aber aus Qualitätsgründen eine unterstöchiometrische Fahrweise vermieden werden, die mit einer Bildung von Kohlenmonoxid einhergeht und erhebliche Qualitätsprobleme (z.B. Bildung von Farbschlieren) verursachen kann (Bild 3).

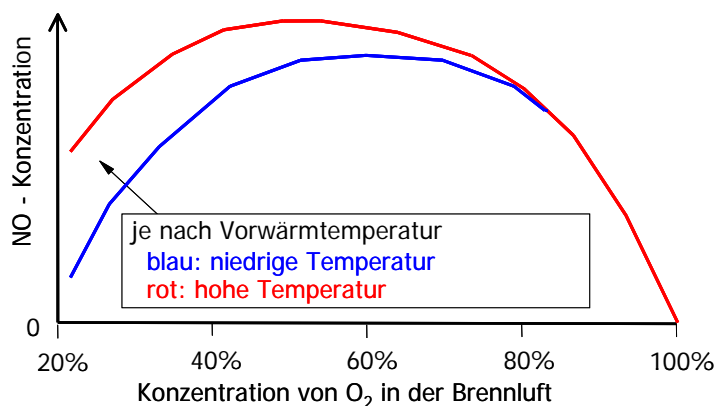
Die sukzessive Erhöhung des Sauerstoffgehalts in der Brennluft durch Beimischung von Reinsauerstoff (Bild 4) hat zwei gegenläufige Auswirkungen. Einerseits steigt die Flammentemperatur, da weniger "Ballast"- Stickstoff aufgeheizt werden muss (Bereich des „Sauerstoff-Boostings“). Daher steigt die NO_x- Konzentration der Flamme an. Erst oberhalb von 50 % O₂ in der Brennluft beginnt sie wieder abzusinken. Diese Verminderung der NO_x- Emission ist auf das Absinken der Stickstoffkonzentration zurückzuführen, so dass im chemischen Gleichgewicht weniger N₂ zur Reaktion zur Verfügung steht. Der letztgenannte Effekt spielt aber erst dann eine entscheidende Rolle, wenn man im Bereich der "Oxyfuel"- Beheizung angekommen ist und praktisch keine Luft mehr zugeführt wird.

¹ Das wärmetechnische Maximum liegt nach den gängigen Lehrbüchern etwa bei $\lambda = 1,03$. Darunter ist die technische Verbrennung unvollständig. Darüber kühlt die überschüssige Luft. Im konkreten Fall hängt die Lage der wärmetechnischen Maximums von Ofentyp ab.

Erhöhung des Sauerstoffs in der Brennluft:

2 gegenläufige Effekte:

- Flammentemperatur steigt → NO_x steigt
- Konzentration von N₂ nimmt ab → NO_x fällt



nach DELACROIX et al.:
Réduction des émissions d'oxydes
d'azote dans l'industrie du verre,
Paris 1996

Bild 4: Sauerstoffkonzentration, Lufttemperatur und NO-Konzentration.

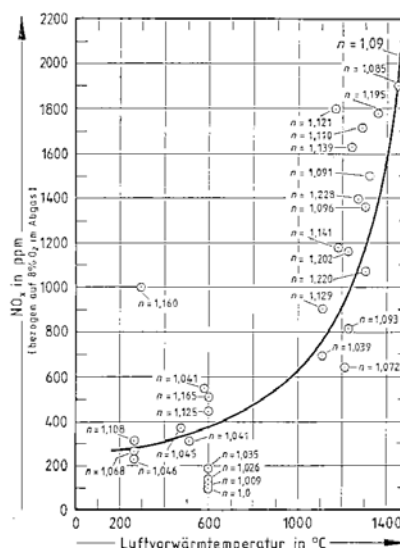
- Vorwärmtemperatur der Brennluft; Erhöhung der Gesamtenergie

Brennstoffmenge

- Energieerhöhung:
Erhöhung der Schmelzleistung =
Erhöhung der Prozesstemperatur
- Ofentemperatur steigt
- NO_x steigt

Luftvorwärmung

- Brennstoffeinsparung
- Flammentemperatur hoch
(notwendig für Qualität + Leistung)
- Ofenraumtemperatur hoch
→ NO_x hoch
- aber: um zur gleichen Prozesstemperatur
zu kommen, bräuchte man alternativ viel
mehr Brennstoff, und: T gleich!



nach: Kircher, U.: Emissionen von Glasschmelzöfen -
heutiger Stand. Glastech.Ber. 58(1985)No.12 pp.321-330

Bild 5: Luftvorwärmung und NO_x.

Sowohl die Erhöhung der Vorwärmtemperatur der Brennluft (Stichworte: Regenerator, Rekuperator; Bild 5), als auch die Erhöhung des Gesamtenergieeintrags in eine gegebene Glaswanne führen i.d.R. über die Erhöhung der Brennraumtemperatur zu einer Erhöhung der NO_x- Emission. Dabei spielen die oben erwähnten Mechanismen eine entscheidende Rolle.

- Art des Brennstoffs

Auch die Art des Brennstoffs hat einen eindeutigen Einfluss. Da Ölfammen aufgrund der enthaltenen Rußpartikel im Infraroten stärker strahlen als Gasflammen, erfolgt ein besserer Energieübergang in die Glasschmelze. Um dieselbe Glastemperatur zu erhalten, muss daher die Gasflamme selbst eine höhere Temperatur aufweisen als die Ölflamme. Die Konsequenz daraus ist eine höhere spezifische NO_x-Emission. Andererseits ist das Verbrennen von Öl stets mit einer Erhöhung der SO_x-Emission verbunden, da Schweröl, im Gegensatz zum Erdgas, bis zu 1 % Schwefel² enthält. Man treibt hier gewissermassen den Teufel mit dem Beelzebub aus, da man eine Emissionsart durch eine andere teilweise ersetzt; über die Wichtungsfaktoren kann man trefflich streiten. Die SO_x-Emissionen können in der Absorptionsstufe vor den praktisch überall installierten Abgasfiltern mit verhältnismäßig geringem Aufwand unter die gesetzlichen Grenzen reduziert werden. Die sekundäre NO_x-Reduktion ist dagegen nur mit hohem technischem Aufwand und erheblichen finanziellen Investitionen machbar (Stichworte: SCR = selective catalytic reduction; SNCR = selective non-catalytic reduction; reburning = NO_x-Reduktion durch Zufuhr von zusätzlichem Brennstoff ins Abgas).

Da aber eine Glasproduktion ganz ohne Emissionen technisch nicht möglich ist, muss von Fall zu Fall abgewogen werden, welche davon schwerer wiegt. Nicht zu vergessen ist in diesem Zusammenhang auch der enorme Umweltnutzen insbesondere des Flach- und Isolierglases, der zu einer ganz wesentlichen Energieeinsparung (damit Umwelt-Entlastung) bei seiner Anwendung führt, z.B. als thermische Isolation im Wohnungsbau, und der den potenziellen Umweltschaden bei seiner Produktion bei weitem überwiegt.

Beispiele aus der Praxis

Die Werke von SAINT-GOBAIN GLASS Deutschland (ehemals „VEGLA“) haben schon vor etlichen Jahren die Notwendigkeit der primärseitigen NO_x-Reduzierung erkannt und begonnen, sie technisch in die Tat umzusetzen. Der potenzielle Nutzen ist klar:

- Wenn es gelingt, die gesetzlichen Grenzwerte durch Primärmaßnahmen einzuhalten, erspart man sich teure Investitionen und hohe laufende Kosten, z.B. für Reduktionsmittel und Energieaufwand.
- Sollte dies nicht gelingen, liegt der Nutzen in der Minimierung des zu treibenden Aufwands: die DeNO_x-Anlagen können kleiner sein und verbrauchen weniger Betriebsstoffe.

So wurden aus den oben geschilderten Grundlagenkenntnissen konsequent Maßnahmen abgeleitet und umgesetzt. Die Kombination bestimmter Maßnahmen, die einzeln zu guten Ergebnissen führen, erwies sich jedoch gelegentlich als unmöglich. So geriet der Umsetzungsprozess zu einem lang dauernden Herantasten an die Möglichkeiten, teilweise einem regelrechten „Trial & Error“ – Prozess. F&E war von Anfang an mit eingebunden und lieferte Erklärungen für zunächst unverstandene Phänomene und Denkanstöße für den Fortschritt. Nicht zuletzt ist auch der konsequente regelmäßige Erfahrungsaustausch zwischen den einzelnen Werken zu nennen, der den Lernprozess wesentlich beschleunigt hat.

² in Deutschland zulässige Grenze; "technisch machbar" sind auch wesentlich höhere Konzentrationen

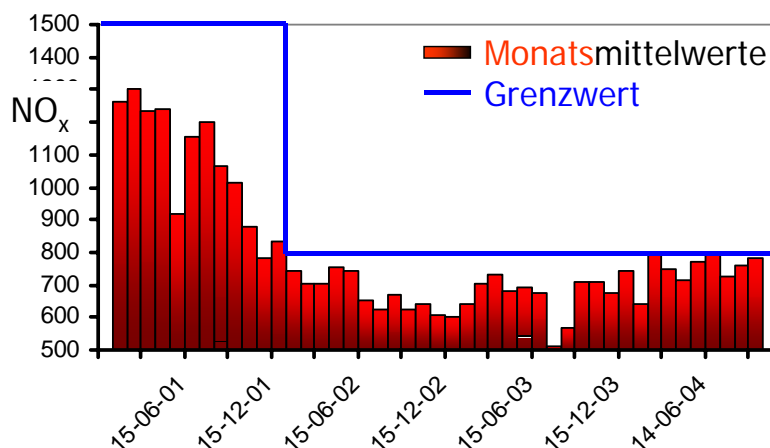


Bild 6: NO_x-Konzentration einer Gussglaswanne.

Die einzelnen Maßnahmen und ihre Auswirkungen können hier in ihrer Vielzahl nicht konkret benannt werden. In der folgenden Übersicht wird aufgeführt, welche Parameter am vorhandenen Schmelzofen regel- bzw. beeinflussbar sind:

- Die Luftzahl (einschließlich Falschluff!) muss gemessen und gesteuert werden. Hierzu dient u.a. eine Sauerstoffmessung in jeder Kammer der Regeneratoren.
- Die Injektordüsen regeln die Impulsverteilung des Brennstoffs. Geeignete Injektoren sind daher grundlegend für die NO_x-Reduzierung.
- Die Stellung der Injektoren, bzw. die Konfiguration der Brennerports, ist ebenfalls sehr wichtig.
- Der Brennstoff ist zu optimieren (s.o.).
- Die richtige Energieverteilung entlang der Ofen-Längsachse hilft, Hochtemperatur-Spots zu vermeiden.

1. Beispiel: Gussglaswanne

Das erste Beispiel betrifft eine Flachglaswanne zur Herstellung von Gussglas. Obwohl sie, genau wie die Floatöfen, mit Querbrennern beheizt wird, ist sie wesentlich einfacher aufgebaut als jene. Schmelzfläche und Tonnage sind erheblich geringer, so dass, wenn man eine bestimmte Maßnahme trifft, die Reaktionszeiten wesentlich geringer sind und eine „eindeutigere“ Zuordnung der Effekte auf die betreffende Maßnahme möglich wird. Die Beheizung erfolgt mit 100 % Heizöl S (maximal 1 % S), bei einer Schmelzleistung von durchschnittlich 270 t/Tag von meist ungefärbtem Glas. Betrachtet man die Monatsmittelwerte (Bild 6), so erkennt man, dass in dieser egalisierenden Betrachtungsweise die behördlich auferlegten Grenzwerte im gesamten Betrachtungszeitraum nicht verletzt wurden. Die NO_x-Konzentration fiel von rd. 1300 mg NO_x/Nm³ im Jahr 2001 auf 670 mg NO_x/Nm³ (Durchschnittswert 2003) und liegt heute bei ca. 750 mg NO_x/Nm³.

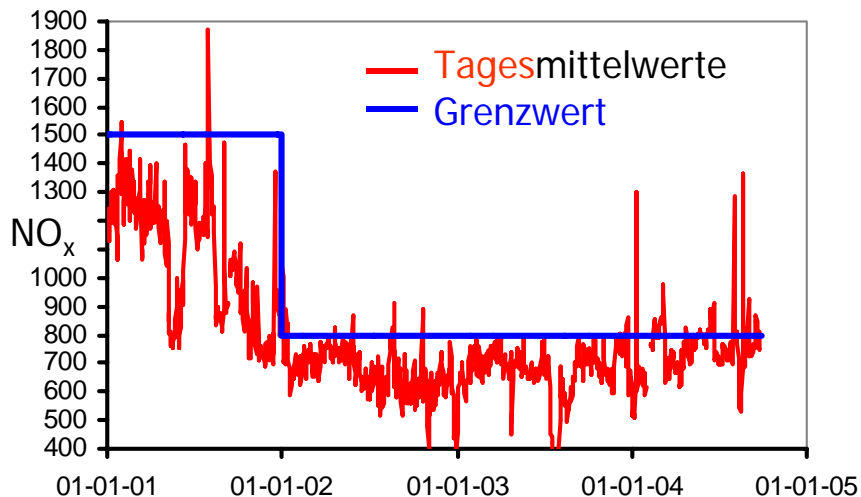


Bild 7: Tageswerte für NO_x einer Gussglaswanne.

Bei höher aufgelöster Betrachtungsweise (Tagesmittelwerte, Bild 7) erkennt man, dass dies durchaus nicht an allen Tagen der Fall war. Einige Werte liegen weit über dem Grenzwert, andere dagegen sind extrem niedrig.

Dafür verantwortlich sind einerseits plötzliche Veränderungen der Wannentonnage (um bis zu $\frac{1}{3}$), die zu einer starken Veränderung der Temperaturverhältnisse im Feuerraum führen, andererseits die Durchführung von Versuchen zur NO_x-Beeinflussung und andere Produktionsversuche und Umbaumaßnahmen, zum Dritten aber auch die gelegentliche Veränderung der Glaschemie, die auch auf die NO_x-Bildung einen Einfluss haben kann.

Unsere Folgerungen daraus:

- Reine Ölheizung ist günstig für die NO_x-Reduzierung (diese Erkenntnis ist durchaus nicht neu).
- Lernen durch gezieltes Probieren ist möglich und im Sinne einer NO_x-Reduzierung sehr erfolgreich.

2. Beispiel: Floatglaswanne

Das zweite Beispiel (Bild 8) zeigt den Verlauf der NO_x-Emissionen einer Glasschmelzwanne zur Herstellung von ca. 650 t/Tag ungefärbtem Floatglas, mit einer Schmelzfläche von 400 m². Brennstoff ist in diesem Fall ein Gemisch von Erdgas L und Heizöl S (ca. 50/50). Die Emissionen dieses Ofens betragen in der 1980er Jahren ca. 3500 mg NO_x/Nm³. Im Durchschnitt des Jahres 1996 war diese Konzentration auf im Mittel 1800 mg NO_x/Nm³ rund halbiert worden. Durch kontinuierliche Verbesserungsmaßnahmen, mit Höhen und Tiefen, gelang es, sie im Jahresdurchschnitt 2003 auf 743 mg NO_x/Nm³ zu senken.

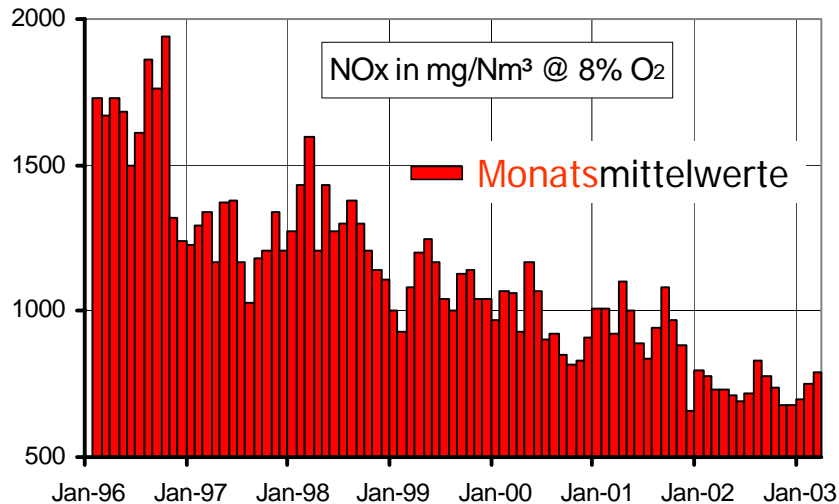


Bild 8: NO_x-Konzentration einer Floatglaswanne.

Zwei Dinge können daher als bewiesen gelten:

- Es ist im Einzelfall durchaus möglich, den Grenzwert für Altanlagen (800 mg NO_x/Nm³) rein durch Anwendung von Primärmaßnahmen einzuhalten.
- Dieser Wert kann langfristig gehalten werden, ohne dass die Schmelzwanne beschädigt wird.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Ölanteil im Brennstoff sich sicherlich positiv auswirkt. Gleiche Resultate liegen für einen Floatofen mit reiner Gasbeheizung aus unserem Hause noch nicht vor. Es kann aber gesagt werden, dass auch für diesen Fall sehr positive Ergebnisse erzielt wurden, die jedoch z. Z. noch nicht präsentiert werden können.

Eindeutig ist, dass die Floatöfen aufgrund ihrer andersartigen Konstruktion und ihres größeren Volumens wesentlich reaktionsträger auf NO_x-senkende Maßnahmen reagieren. Das Vorbild des Gussglasofens hat daher die Arbeit wesentlich erleichtert und die Richtung angezeigt, wie durch Beharrlichkeit und richtige Interpretation der häufig vieldeutigen Versuchsergebnisse, frei nach dem Motto „Steter Tropfen höhlt den Stein“, das angepeilte Ziel nach und nach, dann aber nachhaltig erreicht wird.

Unsere Antwort auf die eingangs gestellte Frage:

Primäre NO_x-Reduzierung bei querbeheizten Flachglaswannen: Sind 800 mg NO_x/Nm³ erreichbar?

ist daher ein zuversichtliches „Ja!“ Wir sind noch nicht endgültig am Ziel, und wir können und müssen die uns noch zur Verfügung stehende Zeit zum Lernen nutzen.

