

## HVG-Mitteilung Nr. 2112

### Selenabscheidung aus dem Abgas – Theorie und Praxis

A. Kasper, Saint Gobain Glass Deutschland, Herzogenrath

Vortrag im Fachausschuss VI der DGG am 23. März 2006 in Diez

#### 1. Einleitung

Es ist allgemein bekannt, dass Selen aus der Glasschmelze sehr stark abdampft. Ca. 60 % bis 95 % des mit dem Gemenge eingelegten Selens verflüchtigt sich, und zwar praktisch unabhängig von der Art der Einlage, z.B. als elementares Selen, Zinkselenit oder Natriumselenit. Die einzige Ausnahme hierzu sind üblicherweise die Scherben (evtl. a. Fritten), bei denen nur ein geringer Verlust auftritt. Beeinflusst wird der Selenabbrand durch den Gemenge-Redox: Sowohl aus stark oxidierenden, als auch aus stark reduzierenden Gemengen brennt deutlich weniger ab [1 - 3], während im mittleren Bereich z.T. extrem hohe Verluste auftreten. Die Verdampfung erfolgt dabei überwiegend (zu ca. 80 % – 90 % des Verlustes) aus der Rauschmelze, während die blanke Oberfläche des geschmolzenen Glases und die Läuterung nur wenig beitragen. Die Selenemission lässt sich daher primär durch die Chemie des Gemenges beeinflussen, so dass die Konzentration im Abgas limitiert wird. Üblicherweise findet man dort ca. 20 mg Se/Nm<sup>3</sup>.

#### 2. Selenchemie

Warum ist das so? Selen ist ein polyvalentes Element, das in 4 Oxidationsstufen auftreten kann (Tabelle 1), nämlich (-II), (0), (+IV) und (+VI). Die entsprechenden kovalenten Verbindungen mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff (Zeile 2 in Tabelle 1) stellen Säuren bzw. Säure-Anhydride dar und bilden daher mit Metallen wie z.B. Natrium stabile Salze (Zeile 3).

➤ Se <sup>2-</sup>	Se <sup>0</sup>	Se(IV)	Se(VI)	Oxidationsstufen
➤ H <sub>2</sub> Se	Se <sup>0</sup>	SeO <sub>2</sub>	SeO <sub>3</sub>	Oxide / Hydride (H <sub>2</sub> O)
➤ Na <sub>2</sub> Se	Se <sup>0</sup>	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	(Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> )	Salze

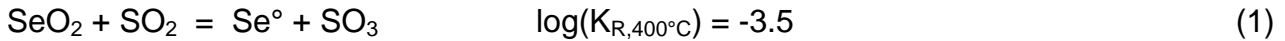
---

Tabelle 1: Oxidationsstufen, kovalente Verbindungen und Salze des Selens.

Die Salze sind in Silicatschmelzen löslich, während elementares Selen praktisch unlöslich ist. Letzteres wird in einem „normalen“ Gemenge (d.h. ohne Zusatz von Oxidations- oder Reduktionsmitteln) durch den stets hinreichend vorhandenen Luftsauerstoff zum Selen(+IV) oxidiert. In der Oxidationsstufe (+IV) gibt es insofern eine Besonderheit, als SeO<sub>2</sub> sehr flüchtig ist und schon bei 80°C einen merklichen Dampfdruck entwickelt, der bei 200°C etwa 11000 ppm und bei ca. 400°C den Atmosphärendruck erreicht. Folglich zersetzen sich die Selen(IV)-Salze ziemlich leicht; Selen geht bei der Rauschmelze (ca. 1000°C) als SeO<sub>2</sub> ins Rauchgas über.

Die Verbindungen des Selens haben formal große Ähnlichkeit mit den Schwefelverbindungen; Selen ist das schwerere Homologe des Schwefels im Periodensystem der Elemente. Im Verhalten der Verbindungen gibt es allerdings erhebliche Unterschiede. Selen ist deutlich „edler“ (d.h. leichter reduzierbar) als Schwefel, und i. Allg. ist die Oxidationsstufe (+IV: Selenite) beständiger, während dies beim Schwefel die Oxidationsstufe (+VI: Sulfate) ist. Die Abgase von Glasschmelzwannen enthalten sowohl Schwefel- als auch

Selenverbindungen. Wesentlich für ihr Verhalten im Rauchgas ist die Tatsache, dass  $\text{SeO}_2$  bei erhöhter Temperatur *nicht* vom  $\text{SO}_2$  reduziert wird:

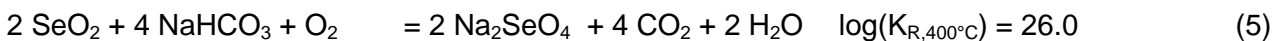
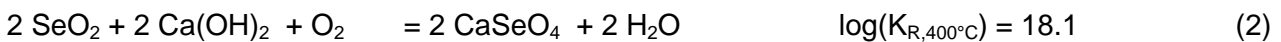


Aufgrund der Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion wird eine Reduktion erst bei ca.  $120^\circ\text{C}$  möglich. Im wässrigen Milieu, d.h. wenn Kondensat auftritt, kehren sich die Verhältnisse um, so dass dann elementares rotes Selen als feines Pulver abgeschieden wird. Das geschieht z.B. leicht in den Schläuchen und Sonden der Messapparaturen, wie jedem Fachmann bekannt ist.

Folglich findet man Selen im Abgas ausschließlich als gasförmiges  $\text{SeO}_2$ .

### 3. Abscheidung im Abgasfilter

Gase werden in Abgasfiltern nicht abgeschieden. Es ist daher notwendig, sie in Partikel umzuwandeln. Das geschieht durch chemische Reaktion mit den Absorptionsmitteln, z.B. Kalkhydrat [  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ], Soda [  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ], Bicarbonat [  $\text{NaHCO}_3$  ] oder Natronlauge [  $\text{NaOH}$  ]. Im Rauchgas liegen daneben ca. 10% Wasserdampf, 10 %  $\text{CO}_2$  und 8 % Sauerstoff vor. In diesem Milieu laufen beispielsweise folgende chemische Reaktionen ab:



Die Berechnung der chemischen Reaktionskonstanten in Gleichung 1 – 5 und aller Kurven in Diagramm 1 erfolgte mit dem Programm HSC<sup>®</sup> [4], das nur Daten für Selenate enthält. (Nach Kenntnis des Autors liegen in der Literatur keine Daten für Selenite vor. Wenn, wie erwähnt, die Selenite stabiler sind, stellen die durchgeführten Berechnungen „worst-case“-Abschätzungen dar, d.h. die berechneten Abscheideraten sind noch höher als berechnet.)

Aus den o.a. und einigen weiteren Gleichungen kann man Diagramm 1 berechnen. Es zeigt den Selen-Dampfdruck unter den unterschiedlichen Bedingungen: einerseits den Dampfdruck der reinen Substanz  $\text{SeO}_2$  (oberste Kurve), der andererseits durch die Reaktion mit verschiedenen Reagenzien mehr oder weniger erniedrigt wird, so dass im Gleichgewicht nur noch eine geringere Menge  $\text{SeO}_2$  in der Gasphase vorliegt. Dabei entspricht 1 ppm Se (=  $10^{-6}$  Vol.-%) einer Massenkonzentration von 3.5 mg Se/Nm<sup>3</sup>. Der Grenzwert der TA Luft (2004) beträgt 3 mg Se/Nm<sup>3</sup>.

Man beobachtet für alle Reaktionspartner eine erhebliche Verminderung der Selenkonzentration im Abgas. Aus dem Diagramm sind folgende Schlussfolgerungen ableitbar:

1.  $\text{SeO}_2$  hat, wie bereits erwähnt, einen sehr hohen Dampfdruck. Ohne weitere Einwirkung ist eine Unterschreitung des Grenzwerts der TA Luft nur durch Abkühlen unter ca.  $80^\circ\text{C}$  zu erreichen.
2. Im Kontakt mit flüssigem Wasser verbessert sich die Abscheidung beträchtlich. Nasswäscher sind daher (auch wegen der sehr guten Wasserlöslichkeit des  $\text{SeO}_2$ ) zur Selenabscheidung geeignet. Wenn, wie im Fall der Glasschmelzwannen, zusätzlich  $\text{SO}_2$  im Abgas vorliegt, wird der Dampfdruck durch Reduktion zu elementarem Selen weiter vermindert.

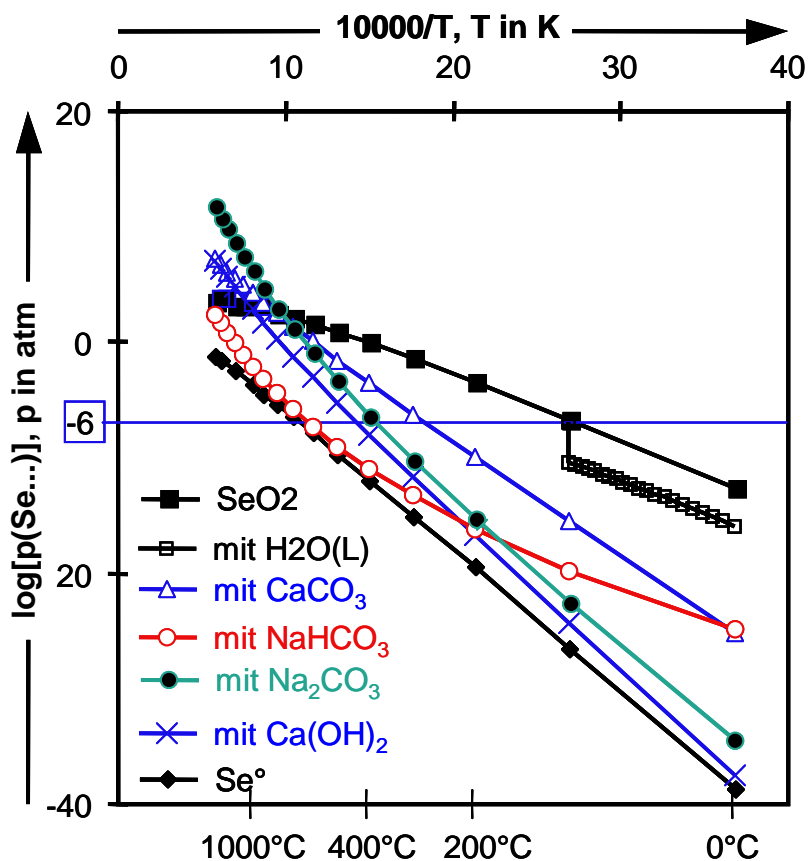


Diagramm 1: Erniedrigung des Dampfdrucks von Selen ( $\text{SeO}_2$ ) durch Reaktion mit verschiedenen Absorptionsmitteln. Zum Vergleich die Dampfdruckkurve von elementarem Selen ( $\text{Se}^\circ$ ).

3. Kalk [ $\text{CaCO}_3$ ] ist als Absorptionsmittel ungeeignet. Bei niedrigen Temperaturen ist er zu reaktionsträge, oberhalb ca.  $280^\circ\text{C}$  kann der Grenzwert prinzipiell nicht mehr eingehalten werden. Glücklicherweise ist auch die Kalkbildung aus (z.B.) Kalkhydrat langsam, so dass sich zwar in geringem Umfang Kalziumkarbonat bildet, diese Konkurrenzreaktion spielt aber in der Praxis keine Rolle. Man findet im realen Filterstaub der Elektrofilter nur wenige %  $\text{CaCO}_3$ .
4. Kalkhydrat [ $\text{Ca(OH)}_2$ ] ist als Absorptionsmittel im Temperaturbereich von ca.  $350^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$  geeignet. Über  $400^\circ\text{C}$  wird der Gleichgewichtsdampfdruck zu hoch. Bei niedrigen Temperaturen (z.B.  $250^\circ\text{C}$ ) ist die Reaktivität für eine befriedigende Abscheidung erfahrungsgemäß nicht ausreichend. Wie auch die Praxis zeigt, ist Kalkhydrat im erwähnten Temperaturintervall gut geeignet, den Grenzwert der TA Luft einzuhalten bzw. deutlich zu unterschreiten. Es ist allerdings darauf zu achten, dass ein hinreichend hoher Überschuss an Absorptionsmittel zugesetzt wird. Grund dafür ist hauptsächlich die Konkurrenz der Schwefeloxide, denn Kalziumsulfat [ $\text{CaSO}_4$ ] ist bei allen Temperaturen deutlich stabiler als die entsprechende Selen-Verbindung. Der notwendige Überschuss muss im Einzelfall ermittelt werden; aus unserer Erfahrung kann als Richtwert, bezogen auf Selen, ein Faktor 30 bis 40 gelten.
5. Soda [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] wäre nach den Berechnungen zwar prinzipiell geeignet, aber durch seine geringe Reaktivität bei niedriger Temperatur und den vergleichsweise hohen Preis kommt es in der Praxis meist nicht in Frage. Bzgl. Einsatz bei hohen

Temperaturen (>300°C) liegen nach Wissen des Autors noch keine Erfahrungen vor. Aus den Berechnungen kann man jedenfalls schließen, dass die Konkurrenzreaktion mit dem CO<sub>2</sub> des Rauchgases im Fall von natriumhaltigen Absorptionsmitteln keine Rolle spielt.

6. Bicarbonat [ NaHCO<sub>3</sub> ] ist nach den Berechnungen das beste Absorptionsmittel überhaupt. Es zersetzt sich zwar schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (< 200°C) unter Wasser- und CO<sub>2</sub>-Abspaltung zu Natriumkarbonat, aber dabei entstehen *in situ* poröse, auch bei niedriger Temperatur sehr reaktive Körner, so dass die Abscheidung ohne weiteres möglich ist. Vom Einsatz von Natriumbicarbonat zur Entschwefelung weiß man, dass auch bei niedriger Temperatur (z.B. 250°C) stöchiometrische Abscheidung erfolgt, d.h. es bleibt praktisch kein unreaktives Absorptionsmittel im Filterstaub übrig. Bezüglich der stöchiometrischen Verhältnisse gilt das beim Kalkhydrat Gesagte sinngemäß, d.h. auch im Fall des Bikarbonats ist, bezogen auf das abzuscheidende Selen, ein großer Überschuss notwendig. Ein weiterer praxisrelevanter Faktor ist das Auftreten von niedrigschmelzenden Bisulfatphasen. Natriumbisulfat [ NaHSO<sub>4</sub>, Schmelzpunkt 315°C ] bildet sich in geringem Umfang und verursacht bei Temperaturen oberhalb 300°C Anbackungen, bei noch höheren Temperaturen entstehen unter Umständen aggressive Schmelzen, die zu einer Zerstörung der metallischen Filter-Innenstruktur führen können. Alle natriumhaltigen Absorptionsmittel sollten daher nach heutigem Wissensstand nur bei Temperaturen unter ca. 300°C eingesetzt werden.

#### 4. Zusammenfassung

Selen verdampft aus Gemenge, Rauschmelze und Glasoberfläche sowie bei der Läuterung als SeO<sub>2</sub>-Gas. Die Selenverdampfung kann durch starkes Oxidieren (zum Selenat) und starkes Reduzieren (zum Selenid) erheblich vermindert werden, so dass eine gewisse primäre Emissionskontrolle möglich ist. Im Rauchgas liegt praktisch ausschließlich SeO<sub>2</sub> vor.

Die Abscheidung ist möglich durch:

- Nasswäscher
- Filternde Abscheider unter Kalzium- oder Natriumsalzbildung mit geeignetem temperaturangepasstem Absorptionsmittel.

Theoretisch sind bei den üblichen Filtertemperaturen von 200°C bis 400°C sehr hohe Abscheideraten möglich. In der Praxis vermindern reaktionskinetische und Diffusionseffekte, sowie Konkurrenzreaktionen mit anderen Abgasbestandteilen, vor allem Schwefeloxiden und z.T. Kohlendioxid, die stöchiometrische Abscheidung, so dass zur Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte ein hoher Sorptionsmittel-Überschuss eingesetzt werden muss. Praktische Messwerte an Flachglas-Produktionsanlagen liegen unter diesen Bedingungen bei 0,1 ... 3 mg Se /Nm<sup>3</sup>.

#### 5. Literatur

- [1] Müller-Simon, H. et al.: AIF-Projekt 13217N (Abschlussbericht).
- [2] Shelestak, L.J.; Arbab, M.: Investigation of selenium retention in high redox glasses. Glass Sci. Technol. 78 (2005) no. 6. pp. 255-260.
- [3] Eigene Erfahrungen des Autors (unveröffentlicht).
- [4] HSC<sup>®</sup> Version 5.1, Outokumpu, Finnland 2002.