

## HVG-Mitteilung Nr. 2126

### Untersuchungen zum Einsatz verschiedener Selenträger für die Entfärbung von weißem Behälterglas

H. Müller-Simon, HVG, Offenbach  
P. Griebenow, Vetropack Austria, Kremsmünster

#### 1. Einleitung

An einer Weißglaswanne der Vetropack Austria AG wurden Versuche zur Entfärbung von weißem Behälterglas mit verschiedenen Selenträgern durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die Entfärbung an dieser Wanne mit einer Mischung aus Filterstaub und metallischem Selen. Für die Versuche stellte die Fima RETORTE Ulrich Scharrer GmbH, Röthenbach/Pegnitz, 150 kg Zinkselenit und 176 kg Calciumselenit zur Verfügung. Ergänzt wurden die Versuche durch eine Phase, in der nur metallisches Selen zur Entfärbung eingesetzt wurde.

Die Wirksamkeit von Selen als Mittel für die Entfärbung von Weißglas wird durch eine Reihe von Parametern bestimmt:

- die thermodynamische Stabilität des Selenträgers,
- Einschmelzbedingungen
  - Scherbenzugabe,
  - Redoxzustand der Ofenatmosphäre
  - Redoxzustand des Gemenges
- Bedingungen in der Glasschmelze
  - Redoxzustand
  - Wechselwirkung mit weiteren polyvalenten Elementen, z. B. Eisen und Schwefel

Zur Klärung dieser Einflüsse wurden in der Vergangenheit mehrere Forschungsvorhaben durchgeführt [1 – 3]. Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen war es, das Verhalten verschiedener Selenrohstoffe zu prüfen. Dazu wurde versucht, die übrigen Einflussgrößen, soweit das bei der industriellen Glasproduktion möglich ist, konstant zu halten.

#### 2. Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden an einer erdgasbeheizten U-Flammenwanne mit einer durchschnittlichen Tagesleistung von 220 t durchgeführt. Die Scherbenzugabe lag während der Versuche konstant bei 55 %.

##### 2.1. Rohstoffzugabe

Als Rohstoffe wurden Zinkselenit, Calciumselenit und metallisches Selen eingesetzt. Um das Risiko einer Über- oder Unterfärbung zu verringern, wurde der Wechsel von einem Selenträger auf den anderen in mehreren Schritten durchgeführt. Der zeitliche Ablauf der Versuche ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Wegen der Zugabe zweier Selenträger in den Übergangsphasen mussten während dieser Phasen zwei Kleincomponentenwaagen eingesetzt werden.

Zeitraum	eingesetzter Rohstoff
	Ausgangszustand Filterstaub + Se <sub>met.</sub>
1. – 3. Tag	Wechsel von Filterstaub/Se auf ZnSeO <sub>3</sub>
3. – 9. Tag	Entfärbung mit ZnSeO <sub>3</sub>
9. – 12. Tag.	Wechsel von ZnSeO <sub>3</sub> auf CaSeO <sub>3</sub>
12. – 27. Tag	Entfärbung mit CaSeO <sub>3</sub>
27. – 29. Tag	Wechsel von CaSeO <sub>3</sub> auf metallisches Selen
29. – 43. Tag	Entfärbung mit metallischem Selen

Tabelle 1: Zeitlicher Ablauf der Versuche mit verschiedenen Selenträgern.

Zinkselenit lässt sich mit neueren Wiegesystemen auch ohne Vormischung gut dosieren. Wegen des gegenüber metallischem Selen höheren Gewichts muss die Klein-komponentenwaage entsprechend ausgelegt sein. Auch mit metallischem Selen ist die Dosierung unproblematisch.

Der Einsatz von Calciumselenit gestaltete sich demgegenüber außerordentlich schwierig, weil das Calciumselenit zu Verklumpungen neigt und dadurch schwer zu dosieren ist. Erst durch eine Vormischung mit Sand konnte eine zufriedenstellende Dosierung erreicht werden.

## 2.2. Analytik

Die extrem niedrigen Selenkonzentrationen stellen hohe Anforderungen an die Analytik, so dass es vorteilhaft ist, mehrere Analyseverfahren einzusetzen. Für die Begleitung der Untersuchungen standen drei selenempfindliche Messverfahren zur Verfügung:

- die nasschemische Analyse von Glasproben mit der ICP-AES,
- die Farbmessung (der CIELab Farbwert a zeigt eine gute Korrelation mit der Selenkonzentration) und
- ein elektrochemischer Sensor für die Glasschmelze.

Nur die nasschemische Analyse kann maßanalytisch genutzt werden, während die beiden anderen Verfahren mithilfe der Nasschemie kalibriert werden müssen. Da in der vorliegenden Untersuchung die relativen Änderungen im Mittelpunkt stehen, können die optische und die elektrochemische Selenmessung sehr gut zur Absicherung der Untersuchungsergebnisse herangezogen werden. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, werden die optischen und die elektrochemischen Messergebnisse auf der Basis der nasschemischen Messungen in Selenkonzentrationen umgerechnet. Die Selen-Konzentrationen bewegen sich in dem untersuchten Glas im Bereich der Nachweisgrenze von 1 ppm, so dass Kalibriergeraden sich nur mit eingeschränkter

Genauigkeit aufstellen lassen. Weiter erschwerend ist, dass relativ wenig nasschemische Analysen als Kalibrierbasis zur Verfügung stehen.

Die Selenzugabe zum Gemenge wird in der Glasindustrie üblicherweise anhand des CIELab a-Wertes korrigiert. Dadurch stellt dieser die Basiskontrollgröße dar, anhand derer die Selenzugabe festgelegt wird. Zwischen dem Farbwert a und der Selenkonzentration besteht eine enge Korrelation. Durch eine Kalibrierung auf Grundlage der nasschemischen Analysen kann die Farbmessung auch als Verfahren für die Messung der Selenkonzentrationen genutzt werden. Auf der Grundlage einer Vielzahl von Analysen konnte in der Vergangenheit eine Korrelation zwischen dem Farbwert a und der Selenkonzentration erarbeitet werden, die allerdings stark von der Eisenkonzentration abhängt. Bild 1 zeigt die Ergebnisse solcher Analysen. Die Abhängigkeit der Korrelation zwischen CIELab a und Selenkonzentration hängt noch von weiteren Parametern ab. Insbesondere unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke beeinflussen über das  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis den Farbwert a. Die Selenkonzentrationen werden im Folgenden mit einem linearen Ansatz aus den CIELab-a-Werten berechnet. Änderungen der Eisenkonzentration wurden nicht berücksichtigt, da sie bei den hier vorgestellten Untersuchungen keinen messbaren Einfluss hatten.

Selen kann auch elektrochemisch mit einem voltammetrischen Sensor in der Glaschmelze gemessen werden. Trotz der geringen Selenkonzentration ist der Selenpeak bei 0 mV in der Stromspannungskurve in Bild 2 noch als Schulter erkennbar. Der Selenpeak wird aus Richtung negativer Potentiale durch einen Schwefelpeak beeinflusst und auf der anodischen Seite durch einen Übergang des Chroms und die Sauerstoffbildung an der Elektrode. Um diese Einflüsse zu berücksichtigen, wurde die Konzentration des Selens aus den Stromdichten mithilfe einer Matrix berechnet, die Koeffizienten für Eisen, Schwefel, Selen sowie den Untergrundstrom enthält [4].

### 3. Messergebnisse

Bild 3 zeigt die Zugabe an Selen mit den jeweiligen Rohstoffen und die CIELab a-Werte, die als Kontrollgröße für die Selenzugabe dienten. Die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen sind in Bild 4 zusammengefasst. Wegen der außerordentlich niedrigen Konzentrationen wird die Darstellung von einer großen Streubreite dominiert. Sowohl die aus der Farbmessung berechneten Selenkonzentrationen als auch die Ergebnisse der Sensormessung zeigen jedoch keine ausschließlich zufälligen Streuungen. Insbesondere das Sensorsignal, das alle zwei Stunden aufgezeichnet wurde, zeigt neben der rein zufälligen Streuung deutlich erkennbar Trends. Diese Trends decken sich an mehreren Stellen mit den Ergebnissen der Farbmessung. Eine eindeutige Korrelation ist nicht möglich, da das Probevolumen der Farbmessung und der Sensormessung sowohl zeitlich als auch räumlich von einander abweichen können. Ungleiche Trends spiegeln die Inhomogenität der Schmelze bezüglich der Selenkonzentration wieder während parallele Trends eine Veränderung des gesamten Wanneninhalts widerspiegeln. Aus der Kombination der drei Messmethoden lässt sich somit die zeitliche Änderung der Selenkonzentration mit guter Sicherheit rekonstruieren.

Berücksichtigung des Einbindungs- grades	Se in kg	CaSeO <sub>3</sub> in kg	ZnSeO <sub>3</sub> in kg
ohne	1	2,11	2,44
		-23 %	-15 %
mit	1	1,63	2,07

Tabelle 2: Äquivalente Rohstoffgewichte verschiedener Selenträger.

#### 4. Diskussion

Für die Beurteilung der Selenträger ist ein Vergleich der mittleren Selenkonzentrationen in den drei Produktionsphasen entscheidend. Ein solcher Vergleich ist in Bild 5 dargestellt. Neben den zugeführten Selenkonzentrationen und den Selenkonzentrationen im Glas sind in Bild 5 auch die Einbindungsgrade und deren Standardabweichungen angegeben.

Führt man die Standardabweichungen in Bild 5 ausschließlich auf die Ungenauigkeit der Selenanalytik zurück, so bedeutet das, dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede im Einbindungsgrad feststellbar sind. In die Standardabweichung gehen aber auch die schmelztechnischen Variationen der Seleneinbindung ein. So repräsentiert die geringere Standardabweichung beim Einsatz von ZnSeO<sub>3</sub> den augenscheinlich gleichmäßigeren Verlauf der Farbe in Bild 3. D. h. die Standardabweichung von der mittleren gemessenen Selenkonzentration im Glas während einer Produktionsphase gibt auch Auskunft über die Reproduzierbarkeit der Entfärbung. Auch zeigen die Konzentrationen in Bild 4, dass Änderungen der Selenkonzentration von weniger als 1 ppm detektierbar sind.

Für die drei Selenträger lassen sich demnach die folgenden Aussagen treffen:

- Zinkselenit weist einen vergleichsweise hohen Einbindungsgrad auf. Es zeichnet sich durch eine besonders gleichmäßige Einbindung aus.
- Calciumselenit weist einen Einbindungsgrad in der gleichen Größenordnung wie Zinkselenit auf, hat jedoch eine deutlich geringere Reproduzierbarkeit, wofür vermutlich die problematische Handhabung mit verantwortlich ist.
- Metallisches Selen hat einen deutlich niedrigeren Einbindungsgrad als die beiden Selenite. Die Reproduzierbarkeit ist mit der des Calciumselenits vergleichbar.

Berücksichtigt man die Einbindungsgrade, so erhält man die in Tabelle 2 zusammengestellten äquivalenten Rohstoffgewichte.

Offensichtlich hat metallisches Selen für den Einsatz als Entfärbemittel die ungünstigsten Eigenschaften. Das gilt aber nur bei einer ausschließlichen Betrachtung des

Schmelzvorganges. In der Praxis wird das verdampfte Selen in der Abgasreinigungsanlage mit einem sehr hohen Wirkungsgrad zurückgehalten und in den Filterstaub eingebunden. Je nach eingesetztem Sorptionsmittel liegt es dort als Natrium, meist aber als Calciumselenit vor. D. h., der eigentliche Selenträger ist Calciumselenit, dessen Verlust indirekt durch Zugabe von metallischem Selen ausgeglichen wird. Die oben beschriebenen Dosierprobleme des Calciumselenits verschwinden dadurch, dass das Selenit nur einen geringen Anteil am Gesamtvolumen des Filterstaubs ausmacht. Dem in der Summe besseren Einbindungsgrad stehen jedoch die Schwankungen der Filterstaubzusammensetzung gegenüber, die die Reproduzierbarkeit verschlechtern und in irgendeiner Form ausgeglichen werden müssen. Für die Praxis kann sich somit für die Kombination metallisches Selen / Filterstaub eine andere Bewertung ergeben als für die Einzelkomponenten.

## **5. Literatur**

- [1] Müller-Simon, H.; Bauer, J.; Baumann, P.: Redox behavior 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 Behälterglaswan-  
nen. HVG-Mitteilung Nr. 2067 (2004)
- [3] Müller-Simon, H.: Verbesserte Reproduzierbarkeit der Selenentfärbung  
durch Optimierung der Ofenparameter. HVG-Mitteilung Nr. 2074 (2005)
- [4] Müller-Simon, H.; Bauer, J.: Elektrochemische Sensoren für Messungen in  
industriellen Glasschmelzen – Stand der Technik. *dgg journal* 6 (2007) 11 -  
15

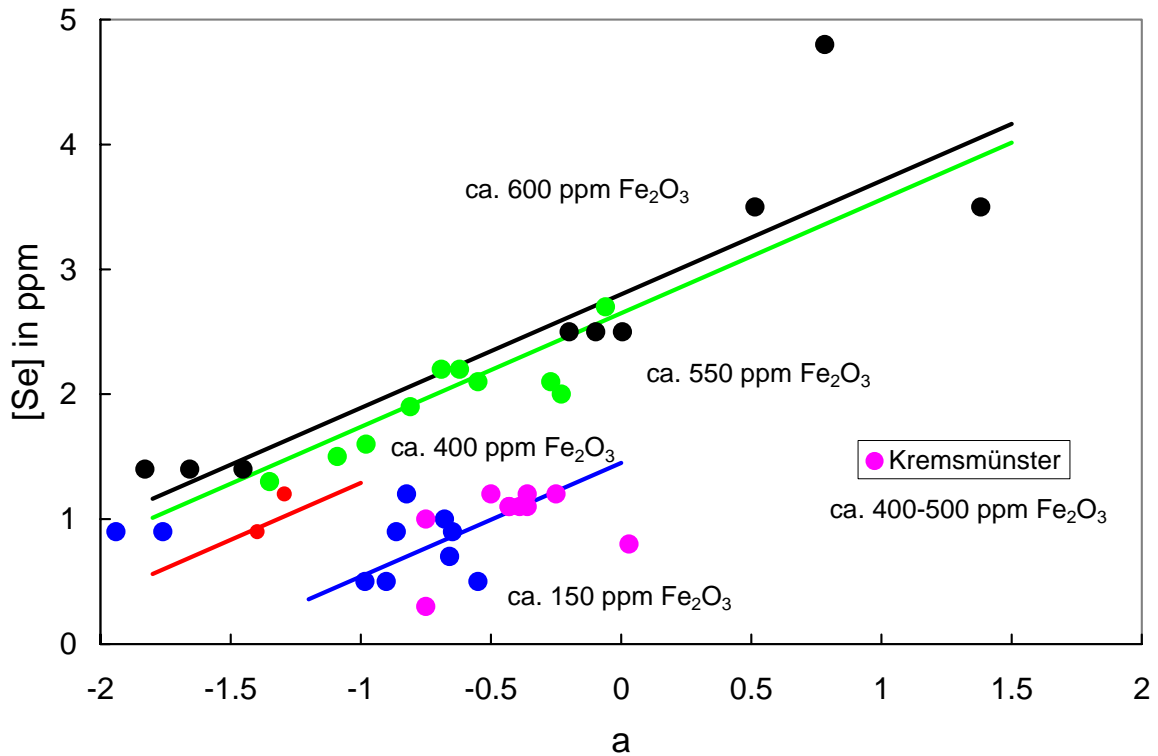


Bild 1: Zusammenhang zwischen dem CIELab a-Wert und der Selenkonzentration in Behältergläsern mit verschiedenen Eisengehalten.

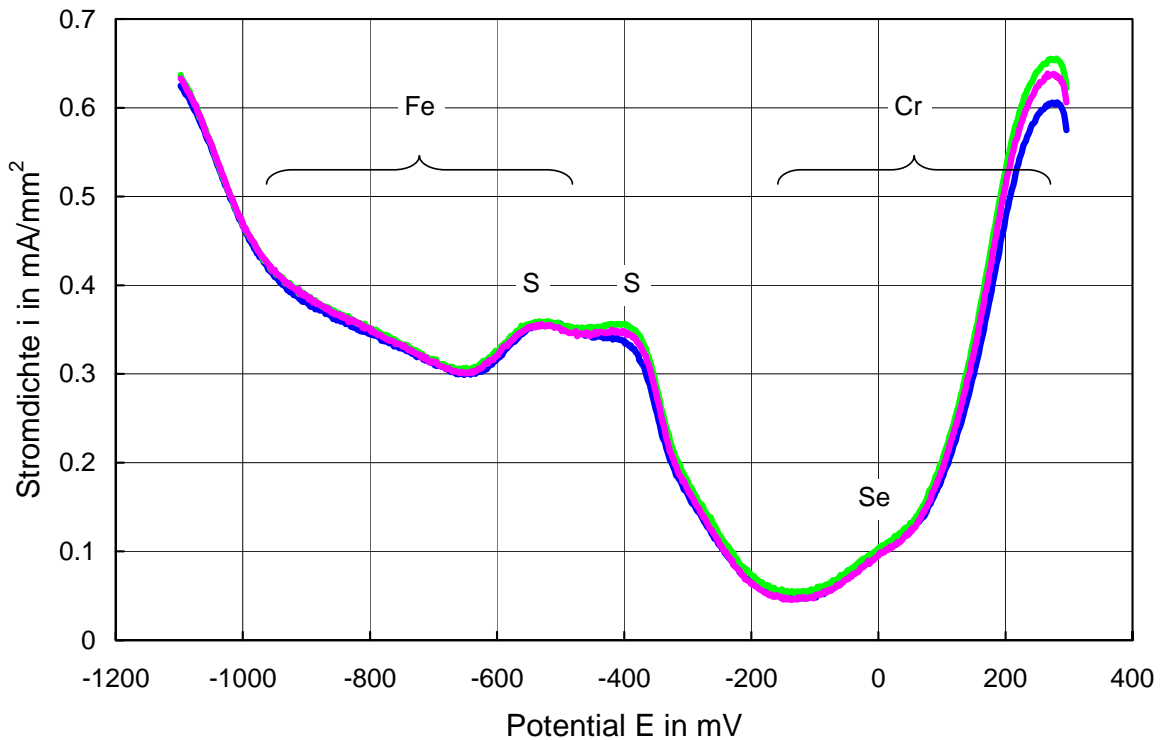


Bild 2: Voltammogramme aus den drei Perioden mit unterschiedlichen Selenträgern.

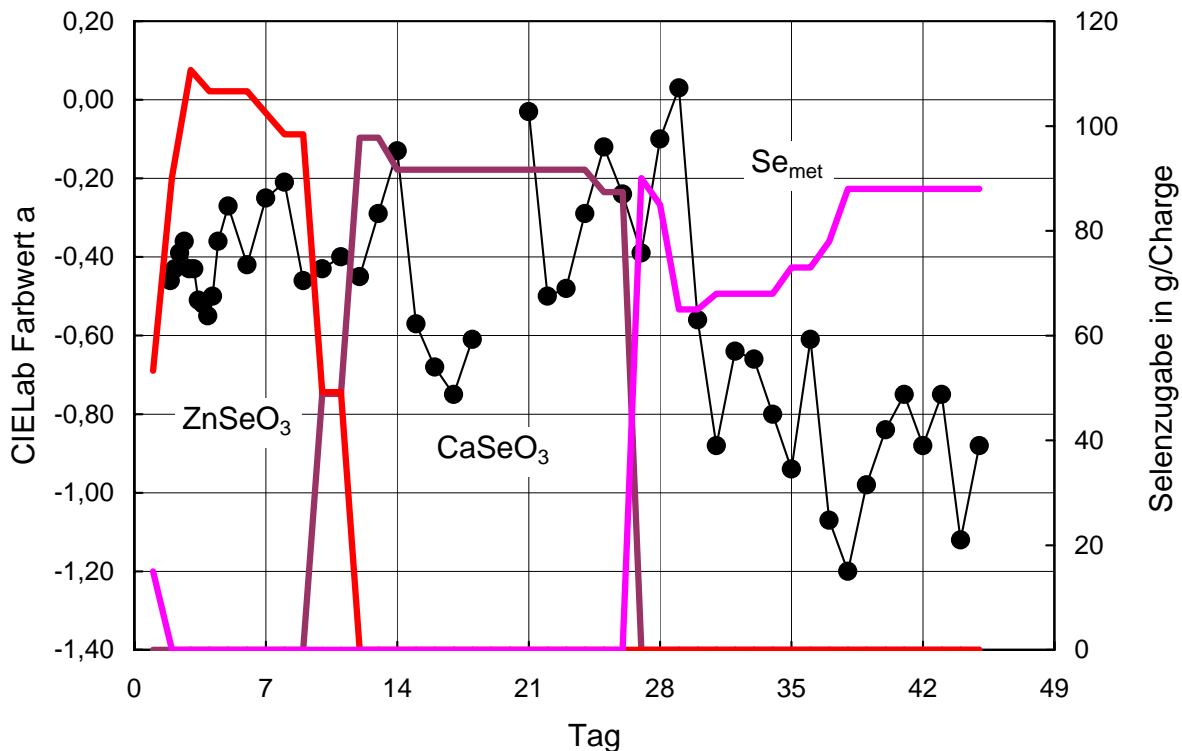


Bild 3: Selenzugabe mit dem Gemenge und deren Einfluss auf die Glasfarbe.

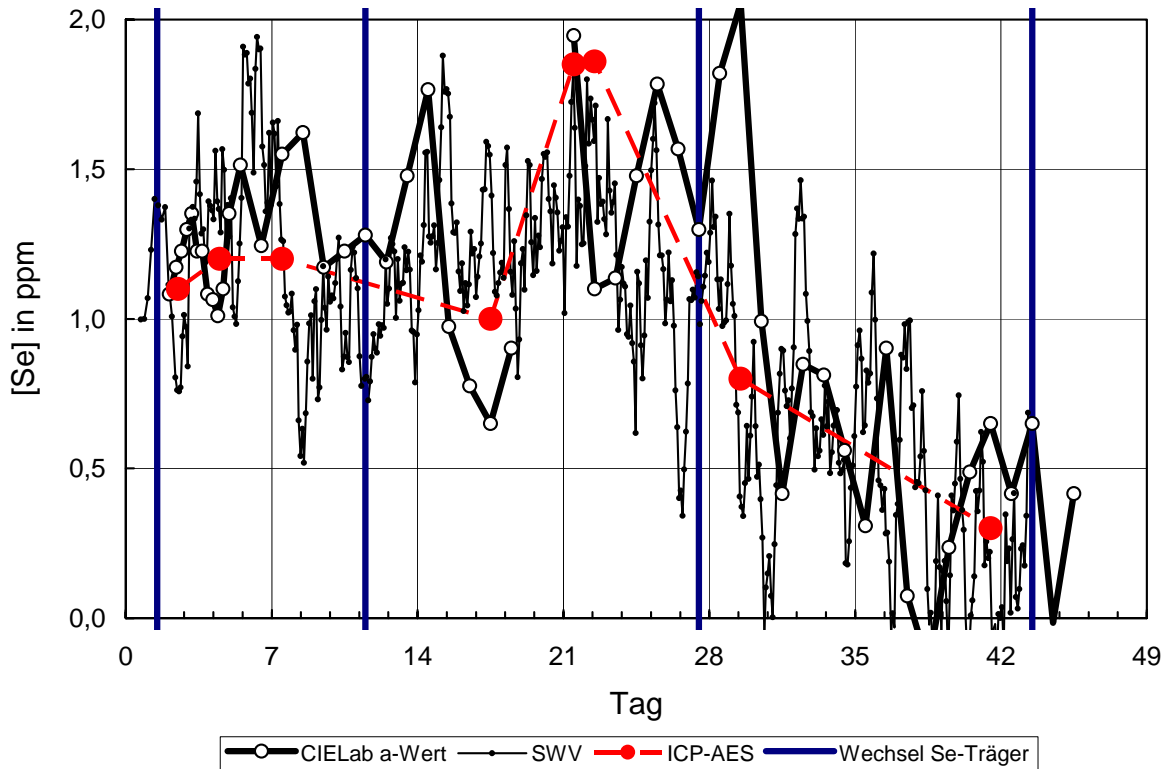


Bild 4: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Ergebnisse der Selenkonzentrationsmessung nasschemisch, durch Kalibrierung der Farbmessung und mit dem elektrochemischen Sensor in der Glasschmelze.

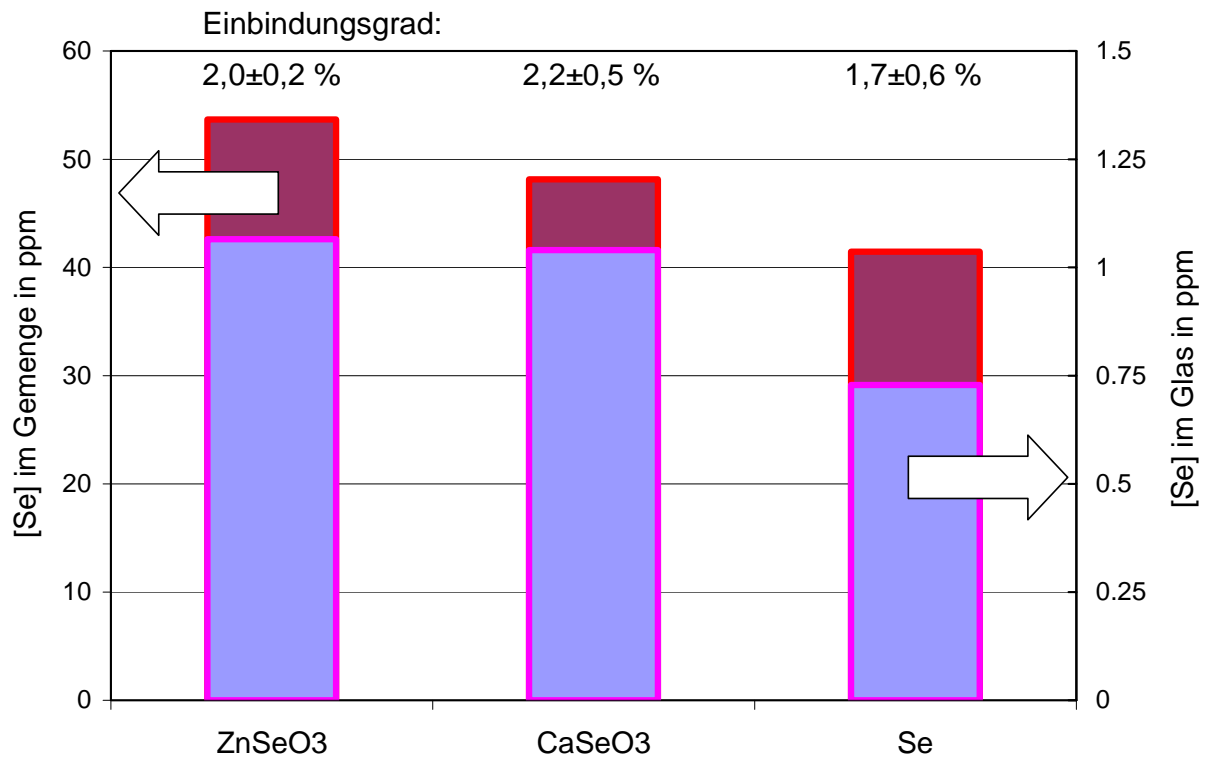


Bild 5: Mittelwerte der Selenzugabe und der Selenkonzentration im Glas.