

DK 666.1.031.2:666.112.4:662.613.13:662.613.5:621.928.94:546.817:546.224-31:546.226-31:502.55

## Erfahrungen mit einem filternden Abscheider hinter einer Bleiglaswanne

Von Manfred Kaiser, Schwabmünchen

(Vortrag auf dem HVG-Kolloquium „Emissionen von Glasschmelzöfen“ am 28. Oktober 1977 in Frankfurt (Main))  
(Mitteilung aus dem Leistungszentrum Vorerzeugnisse der Osram GmbH, Schwabmünchen)

(Eingegangen am 27. Februar 1978)

Einer kontinuierlichen, regenerativ querbeheizten Bleiglaswanne wurde wegen behördlicher Auflagen eine Abgasreinigungsanlage nachgeschaltet. Aus Betriebsversuchen ergab sich unter Berücksichtigung einer Anzahl Parameter eine Anlage mit Abgaskühlung und Gewebefiltern aus organischem Material als optimale Lösung.

Die gemessenen Abgaszusammensetzungen und die Gründe für behördliche Auflagen werden mitgeteilt.

Angegeben werden der prinzipielle Aufbau der erstellten Anlage, ihre Funktionsweise, das Betriebsverhalten, Lebensdauer der Filterelemente, Störungen, Umbauten und deren Gründe.

Untersuchungen über die Zusammensetzung und Eigenschaften des abgeschiedenen Filterstaubes sowohl bei Ölbeheizung als auch Erdgasbetrieb der Glasschmelzwanne wurden zur Klärung der Frage der Einsetzbarkeit des anfallenden Filterstaubes als Rohstoff durchgeführt.

Die Frage der Wiederverwendbarkeit des Filterstaubes wird an Hand der Analyse und praktischen Erfahrungen unter Betrachtung der Wirtschaftlichkeit diskutiert.

### Experience with a separating filter on a lead glass tank

A continuous cross-fired lead glass tank was fitted with waste gas cleaning equipment because of legal requirements. Plant investigations together with consideration of the most important parameters indicated that an installation with waste gas cooling and woven filters of organic materials would provide the optimum solution.

The measured waste gas compositions and the legal requirements for the installation are reported.

The main features of the construction of the installation, its mode of operation, operating characteristics, life of the filter ele-

ments, malfunctions, necessary modifications and their causes are all discussed.

Investigations of the composition and properties of the filtered dust with both oil and gas firing of the tank gave some additional information of the use of the dust as a batch material.

The question of recycling the filter dust is considered in terms of the analysis of the material, practical experience and the economics of doing so.

### Expérience acquise au cours de l'utilisation d'un dépoussiéreur filtrant placé en aval d'un four à cuve

En raison d'un cahier des charges imposé par les pouvoirs publics, on a placé une installation d'épuration des gaz de fumée en aval d'un four à cuve continu à régénération, à brûleurs transversaux. Les essais de fonctionnement ont montré qu'une installation dotée d'un système de refroidissement des fumées et de filtres en tissu organique constituait une solution optimale.

On donne les résultats des mesures de la composition des gaz de fumée et les raisons qui ont amené les pouvoirs publics à imposer de telles charges.

On donne la conception de l'installation, le principe et les caractéristiques de fonctionnement, la durée de vie des éléments du filtre,

l'origine des pannes, la raison et la nature des modifications apportées.

On effectue des études portant sur la composition et les caractéristiques de la poussière recueillie par le filtre au cours du chauffage au mazout et au gaz naturel afin de déterminer dans quelle mesure il est possible de réutiliser les poussières de filtration comme matières premières.

On discute du problème de la réutilisation des poussières de filtration sur la base des analyses effectuées et sous l'angle de la rentabilité en tenant compte de l'expérience pratique acquise jusqu'ici.

In den vergangenen zehn Jahren ist eine erstaunliche Veränderung des Menschen in der Einstellung zu seiner Umwelt vor sich gegangen. Waren damals rauchende Schornsteine ein Zeichen erwünschter Prosperität, so sind sie heute in die greifbare Nähe des Verbrechens gerückt. Diese an sich erfreuliche Entwicklung zeigt aber leider bereits Anzeichen von extremen Auswüchsen, und es besteht die Gefahr, daß das Pendel in die Gegenrichtung ausschlägt. Diese Frage soll hier aber nicht weiter verfolgt werden. Im folgenden werden am Beispiel der Abgasreinigung einer Bleiglaswanne durchaus positive Seiten des Umweltschutzes aufgezeigt.

### 1. Ofendaten

Die Bleiglaswanne wird seit September 1973 mit einer nachgeschalteten Abgasreinigungsanlage betrieben. Es handelt sich bei diesem Aggregat um eine kontinuierliche, regenerativ querbeheizte Wanne. Bis Ende 1975 wurde Heizöl EL mit etwa 0,3% S zur Beheizung verwendet, ab diesem Zeitpunkt Erdgas mit einem Schwefelgehalt von nur wenigen ppm. Die Wanne ist zweihäusig aufgebaut, d. h. es existieren eine völlig getrennte Arbeitswannenbeheizung und Abgasführung. Die Schmelzfläche beträgt etwa 25 m<sup>2</sup>, die Fläche der Arbeitswanne 3,5 m<sup>2</sup>. Die maximale Gewölbetempera-

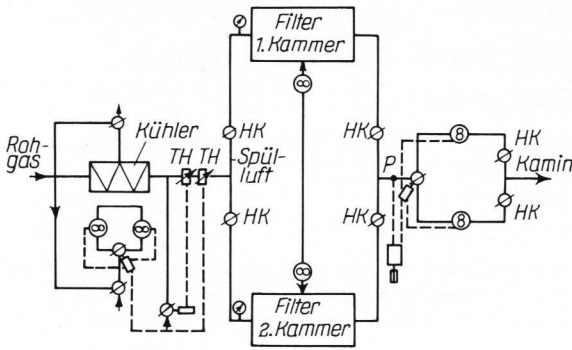


Bild 1. Funktionsschema der 1973 in Betrieb genommenen Gewebefilteranlage mit niedriger Flächenbelastung (TH: Thermostate; Hk: Drosselklappe; P: Druckmeß- und Regeleinrichtung).

tur in der Schmelzwanne liegt bei etwa 1500 °C. Die Arbeitswanne wird bei 1300 bis 1350 °C betrieben. Geschmolzen wird seit 1972 ein Bleiglas mit 22% PbO; seit 1975 jedoch mit verändertem Alkaliverhältnis. Der Scherbenanteil im Gemenge liegt zwischen 30 und 60%. Der Durchsatz war im Laufe der vergangenen Jahre stark wechselnd und der jeweiligen Bedarfssituation angepaßt; bis maximal 32 t/d wurden erreicht. Der häufigste und gleichzeitig auch der gegenwärtige Durchsatz liegt bei 25 t/d. Die Abgastemperaturen erreichen nach dem Verlassen der Regenerativkammern bis zu 700 °C je nach Zustand der Kammergitterung. Im allgemeinen liegen die Werte bei etwa 500 °C. Entsprechend wurden Abgastemperaturen am Schornsteineintritt vor Einbau des Filters bis 480 °C gemessen. Nach dem Filtereinbau lag bzw. liegt die Temperatur vor Eintritt in den Kühler bei 300 bis 350 °C.

## 2. Abgasdaten

Die 1971 im Zusammenhang mit dem Genehmigungsverfahren durchgeführten Abgasmessungen am Eintritt in den 60 m hohen Schornstein ergaben Staubkonzentrationen im Abgas zwischen 700 und 1000 mg/m<sup>3</sup>. Theoretische Berechnungen an Hand des bekannten PbO-Verlustes zwischen dem aus der Gemengezusammensetzung zu erwartenden PbO-Gehalt des Glases und dem tatsächlich analytisch festgestellten — er betrug etwa 1,0 bis 1,2% des Glaseinsatzgewichtes, also rund 5% der eingesetzten Mengen PbO und reduzierte sich nach einem Wannenumbau, bei dem das ursprünglich geschlossene Doghouse in ein offenes umgewandelt wurde, auf etwa 0,8 bis 1,0% — ließen Werte im Bereich über 1000 mg/m<sup>3</sup> erwarten.

Diesen Abgaswerten stand die von der zuständigen Behörde als Bestandteil der Betriebsgenehmigung erteilte Auflage gegenüber, daß nicht mehr als 10 mg/m<sup>3</sup> bleihaltigen Staubes mit dem Abgas durch den 60 m hohen Schornstein ausgetragen werden durfte. Einzige Möglichkeit, diese Diskrepanz zu überbrücken, schien die Zwischenschaltung einer Abgasreinigungsanlage zu sein.

## 3. Auswahl einer Filteranlage

In Betriebsversuchen wurden, da zu diesem Zeitpunkt praktisch keine Erfahrungen vorlagen, drei verschiedene Staubabscheidesysteme getestet. Es waren dies ein Naßelektrofilter, ein Venturiwäscher und ein Gewebefilter mit hoher Flächenbelastung.

Die Naßelektrofilteranlage und der Venturiwäscher konnten die geforderten Auflagen nicht erfüllen. Das Gewebefilter mit hoher spezifischer Flächenbelastung konnte zwar den Abscheidegrad erreichen, zeigte aber nach kurzer Betriebszeit einen derartig hohen Druckverlust, daß eine technische Realisierung nicht in Frage kam. Zusätzlicher Nachteil der beiden Naßsysteme war das Anfallen des Filterstaubes in Form von Schlamm, ein höchst unerfreulicher Zustand für das weitere Handling sowie für eine eventuelle Wiederverwendung des Staubes als Rohstoff, die von Anfang an in Betracht gezogen wurde, und der Anfall einer mit Alkalisulfat, SO<sub>2</sub> beladenen und nicht bleifreien, wäßrigen Phase, deren Beseitigung erneut Umweltprobleme aufgeworfen hätte.

Aus der Erkenntnis dieser Betriebsversuche wurde schließlich ein Gewebefilter mit niedriger Flächenbelastung als optimale Lösung des Problems gewählt.

## 4. Daten der Filteranlage

Das Funktionsschema der 1973 in Betrieb genommenen Anlage ist in Bild 1 dargestellt. Das Rohgas tritt mit etwa 250 bis 300 °C in den Kühler ein. Es handelt sich um einen Plattenkühler mit zwei Einheiten zu je 196 m<sup>2</sup> Kühlfläche. Die Kühlung erfolgt mit Luft. Nach dem Kühler ist die Temperatur des Rohgases auf 120 °C gesenkt. Eine Sicherheitsklappe für Frischluft sorgt dafür, daß bei Überschreiten der Ansprechtemperatur von 125 °C das Filtergewebe vor thermischer Zerstörung im Falle von Störungen am Kühlsystem geschützt wird. Die maximal zulässige Betriebstemperatur für das Filtergewebe beträgt 140 °C. Das Filtermaterial besteht aus Polyacrylnitril.

Das Filter ist wie das Kühlsystem aus zwei Einheiten aufgebaut. In der ursprünglichen Ausführung (1973) waren je 27 Taschen mit insgesamt 2 × 180 m<sup>2</sup> Filterfläche eingesetzt. Bei einem Umbau (1975) wurde die Filterfläche wegen Veränderungen an dem Schmelzaggat auf 2 × 217 m<sup>2</sup> vergrößert. Die Veränderungen waren einerseits auf eine Öffnung des Doghouses, das dann mit einer Absaughaube versehen werden mußte, andererseits auf das notwendig gewordene Einführen der Abgase der Arbeitswanne in die Filteranlage zurückzuführen. Die Abgase der Arbeitswanne enthielten nach einer durchgeführten Messung 50 mg bleihaltigen Staub pro m<sup>3</sup> und dürfen daher nicht ungereinigt emittiert werden. Dadurch waren rund 1500 m<sup>3</sup>/h mehr Abgase zu reinigen.

Die Temperatur der Abgase sinkt im Filter auf etwa 90 °C.

Die gesamte Anlage ist mit jeweils zwei Einheiten so ausgelegt, daß kurzfristig bei Ausfall eines Anlagentei-

les ohne Betriebsunterbrechung der restliche Anlagenteil die volle Funktion übernehmen kann, bis nach Reparatur wieder die gesamte Anlage funktionsfähig ist. Der abgeschiedene Staub wird in einem unter den Filtern liegenden Behälter gesammelt und dort mit einer Schnecke ausgetragen. Kühler- und Filteraustragsschnecke fördern in ein gemeinsames Sammelgefäß, dieses dient gleichzeitig als Fördergefäß für eine pneumatische Förderanlage, die den abgeschiedenen Filterstaub in einem völlig geschlossenen System ins Gemengehaus in einen Bunker direkt an der Verwiegeanlage für Bleiglasgemenge zurückbringt. So kann der Filterstaub dort sogleich wieder als Rohstoff eingesetzt werden. Die Steuerung der Abreinigung der Filter erfolgt automatisch durch den Wert des Druckverlustes im Filter. Die Reinigung wird durch pulsierendes Ausblasen von der Reingasseite mit Luft von etwa 40 mbar für jede Filtertasche gesondert durchgeführt. Typische Betriebswerte sind:

auslösender Druckverlust 14 mbar;

Abreinigungsfolgen 30 bis 45 min;

Reinigungszeit pro Tasche 5 s.

Der Gesamtdruckverlust wird mit einem Gebläse vor dem Eintritt in den Schornstein aufrechterhalten und mit Drosselklappen eingestellt.

### 5. Betriebsverhalten der Anlage

Die Abscheideleistung ist, wie mehrere Messungen ergaben, hervorragend. Bei den in größeren Zeitabständen durchgeführten Messungen wurden jeweils 2 bis 3 mg Staub/m<sup>3</sup> Reingas festgestellt; d. h. es verbleiben 0,2 bis 0,3% der ursprünglichen Staubmenge im Reingas. Man muß allerdings feststellen, daß die Filterflächen absichtlich wesentlich überdimensioniert wurden, um eine gute Abscheideleistung zu erreichen.

Die Belastung betrug in der ursprünglichen kleineren Ausführung bei theoretisch berechneten Abgasmengen lediglich 12,53 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h; das entspricht einer Durchtrittsgeschwindigkeit von 0,2 m/min. In der Praxis wurden allerdings wesentlich höhere Abgasmengen gefun-

den; tatsächlich mußte man mit Gasmengen rechnen, die im ungünstigsten Fall das Vierfache der theoretisch berechneten Gasmengen ausmachten. Bei der Planung einer Anlage empfiehlt es sich daher, die tatsächlich auftretenden Mengen zu erfassen, um so ein Bild über die notwendige Auslegung der Anlage zu bekommen.

Da die gemessenen Abgasmengen gegenüber den theoretisch berechneten Werten wesentlich höher waren, wurde die Frage nach der Herkunft der Falschlufmengen genau untersucht. Dies wurde mit Hilfe von Sauerstoffpartialdruckmessungen im Abgas ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 festgehalten. Die Abgasmengen sind aus den O<sub>2</sub>-Werten hochgerechnet worden. Abdichtungsmaßnahmen, die daraufhin durchgeführt wurden, ergaben zwar eine Verringerung der Abgasmengen, von den theoretischen Mengen blieb man aber trotzdem weit entfernt.

Die Abreinigung wird – wie schon erwähnt – durch den Filterwiderstand ausgelöst. Dieser ändert sich im Laufe der Lebensdauer der Filter. In den ersten Wochen ist der Druckverlust niedrig. Die Betriebswerte sind z. B.:

Auslösung der Abreinigung bei 10 mbar;

Druckverlust nach Abreinigung 7 mbar.

Die Pausenzeiten zwischen den Abreinigungen betragen bis zu 2 h. Über den vorher genannten Wert von 14 mbar für den auslösenden Druckverlust, der typisch ist für einen größeren Betriebszeitraum, stieg der Filterwiderstand bis 18 mbar in den letzten Monaten der bisher längsten Betriebszeit von 23 Monaten an.

Die Anlage ist insgesamt vier Jahre in Betrieb, und im September 1977 wurde das Filter zum vierten Mal neuzugestellt. Der erste Filterbesatz war bereits nach zehnmonatiger Laufzeit stark zerrissen und mußte deshalb gewechselt werden. Untersuchungen über die Ursachen ergaben eine Reißbildung infolge hoher mechanischer Beanspruchung, die wahrscheinlich durch die Federaufhängung der Filter ausgelöst wurde. Die nächste Zustellung wurde mit weniger stark gespannten Aufhängefedern betrieben, mußte aber nach 12monatiger Betriebszeit wegen Umbau der gesamten Anlage erneu-

Tabelle 1. Messung der Sauerstoffpartialdrücke im Abgas und Umrechnung auf Abgasmengen

Meßstellen im Abgasweg für den Sauerstoffpartialdruck	Vor Abdichtungsmaßnahmen			Nach Abdichtungsmaßnahmen		
	O <sub>2</sub> -Gehalt in %	Abgasmenge in m <sup>3</sup> /h	Verdünnung mit Luft in %	O <sub>2</sub> -Gehalt in %	Abgasmenge in m <sup>3</sup> /h	Verdünnung mit Luft in %
vor Eintritt in die Regenerativkammer	2,5	3 500	0	2,5	3300	0
nach Austritt aus der Regenerativkammer	5,6	4 200	20	7,2	4500	35
Hauptschieber	7,3	4 700	35	10,2	6700	72
vor Eintritt in das Filter	11,8	7 800	110	12,0	6800	105
		8 000 <sup>1)</sup>			7400 <sup>1)</sup>	
nach Austritt aus dem Filter (Schornstein)	15,4	13 000	270	14,8	9900	200
		16 000 <sup>1)</sup>				

<sup>1)</sup> gemessene Werte zum Vergleich

Tabelle 2. Zusammensetzung des Filterstaubes; Betrieb der Bleiglaswanne mit Heizöl EL

chemische Analyse (Massengehalt in %):			
PbO	73,2	PbSO <sub>4</sub>	62,4
SO <sub>3</sub>	20,6	PbO	27,3
SO <sub>2</sub>	0,2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,16
S	0,004	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,18
SiO <sub>2</sub>	0,05		
Cl	0,4		
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56		
K <sub>2</sub> O	3,33		
Na <sub>2</sub> O	0,95		
PO <sub>4</sub>	0,03		
H <sub>2</sub> O	0,25	(Trockenverlust bis 150 °C)	
	0,72	(Glühverlust 150 bis 700 °C)	

## chemische Eigenschaften:

- in H<sub>2</sub>O lösen sich 6,1%
- in 3%iger HCl bei 100 °C vollständig löslich

## physikalische Eigenschaften:

- Korngröße: ≤ 1 µm zu größeren Agglomeraten vereinigt;
- Dichte: 6,3 g/cm<sup>3</sup>;
- Schüttgewicht: 0,9 g/cm<sup>3</sup>

ert werden. Bis dahin waren die Filtertaschen in Ordnung. Der dritte Besatz wurde schließlich von September 1975 bis August 1977, also 23 Monate lang, betrieben. Beim Ausbau dieser Filter zeigte eine Anzahl Taschen kurze Anrisse an den Nähten, die wahrscheinlich ebenfalls mechanisch verursacht worden sind. Darüber hinaus war aber der Betrieb in den letzten Monaten bereits bei sehr hohen Druckverlusten im Filter angelangt, die ein weiteres Betreiben der Filter nicht mehr erlaubt hätten, so daß man nach den bisherigen Erkenntnissen mit einer sicheren Standzeit der Filter von 20 Monaten rechnen kann.

Ursprüngliche Befürchtungen, daß ein Zusetzen der Abgaskanäle vor und innerhalb der Anlage stattfinden könnte, haben sich nicht bewahrheitet. Offenbar reicht die Strömungsgeschwindigkeit aus, um ein Absetzen von Teilchen zu vermeiden.

## 6. Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften des Filterstaubes

### 6.1. Heizölbetrieb

Die Zusammensetzung und Eigenschaften des abgeschiedenen Filterstaubes sind unter dem Gesichtspunkt der möglichen Wiederverwendung als Rohstoffersatz für die Glasschmelze, die von Anfang an ins Auge gefaßt worden war, von besonderer Bedeutung. Eine genaue Untersuchung war daher nicht zu umgehen.

Aus dem Unterschied zwischen der aus dem Gemenge berechneten Glaszusammensetzung und der analytisch bestimmten war bereits allgemein bekannt, daß beträchtliche Mengen Bleioxid während des Schmelzvorganges in die Abgase übergehen. Unklar war aber die

Frage, in welchen Verbindungen das Blei aus den Abgasen abgeschieden wird, bzw. welche Komponenten aus den Rohstoffen oder dem Brennstoff mit abgeschieden werden.

Vorab war die Frage der zu erwartenden Staubmengen zu klären. Bei einer jährlichen Tonnage von 6000 t und einem Verlust von etwa 1% des Glasgewichtes als PbO mußte mit etwa 60 t PbO und nach der Analyse des Staubes (Tabelle 2) mit rund 80 t PbO-haltigem Staub gerechnet werden. Die tatsächlich anfallenden Mengen liegen bei etwa 70 t pro Jahr, wahrscheinlich durch Verluste in den Regenerativkammern, Abgaskanälen usw.

Bei der Betrachtung der Analyse (Tabelle 2) aus dem Zeitraum, in dem die Wanne mit Heizöl EL betrieben wurde, fällt der fast vollständige Anfall des vorhandenen Schwefels als Sulfat auf. Sulfit tritt nur in verschwindenden Mengen auf. Man muß annehmen, daß das im Abgas vorhandene PbO bzw. Alkali katalytisch die Bildung von SO<sub>3</sub> aus SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> verursacht. Auffällig ist die fast vollständige Bindung des Brennstoffschwefels an den abgeschiedenen Staub. Bei einer Messung im Reingas wurden 57 mg/m<sup>3</sup> ≅ 20 ppm SO<sub>2</sub> festgestellt. Gemessen wurden etwa 15000 m<sup>3</sup>/h, so daß etwa 90 g SO<sub>2</sub>/h transportiert wurden, die nur etwa 6% der gesamten im Brennstoff enthaltenen Schwefelmenge entsprechen. Interessant ist auch das K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis mit etwa 3,5, dem ein Verhältnis der beiden Komponenten im Glas von etwa 2,5 gegenübersteht (ein Beweis für die erhöhte Verdampfungsrate von K<sub>2</sub>O gegenüber Na<sub>2</sub>O). Die nachgewiesenen Chloridmengen stammen offensichtlich aus den Rohstoffen Soda und Pottasche. PO<sub>4</sub> muß aus geringen Spuren an Phosphorverbindungen im Heizöl angereichert sein, zumal es beim Betrieb mit Erdgas nicht mehr nachweisbar ist. Antimon wird als Antimontrioxid zur Läuterung des Glases zugesetzt und verdampft offenbar beim Einschmelzen zu einem gewissen Prozentsatz. Wie die Analyse zeigt, ist der Gehalt an Kieselsäure außerordentlich niedrig. In die in Tabelle 2 angegebene wasserlösliche Phase treten neben den Alkaliionen Natrium, Kalium die Ionen Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ein. Bleiionen treten nur in Spuren in dieser Phase auf. Zu beachten ist, daß der Filterstaub in 3%iger HCl löslich ist. Untersucht wurde dies allerdings nur bei 100 °C.

Die Aufrechnung der Oxide zu Verbindungen ergibt ein PbO/PbSO<sub>4</sub>-Verhältnis von etwa 1 : 2; diese Zusammensetzung in das Phasendiagramm übertragen (Bild 2), läßt die Verbindung PbO · PbSO<sub>4</sub> neben PbSO<sub>4</sub> erwarten. Im unbehandelten Staub lassen sich eindeutig die Röntgenbeugungslinien von PbSO<sub>4</sub> neben einer Anzahl von nicht zu identifizierenden Linien nachweisen. Nach Erhitzen auf 700 °C treten zu den Linien von PbSO<sub>4</sub> die Linien der Verbindung PbO · PbSO<sub>4</sub>, die übrigen Linien verschwinden (Bild 3). Neben dieser Veränderung tritt eine deutliche Verbesserung der Linienstärke nach Temperaturbehandlung ein. Aus diesem Verhalten kann man schließen, daß die Bildungstemperatur der festen Phase für die Hauptmenge des Staubes unter 700 °C gelegen hat.

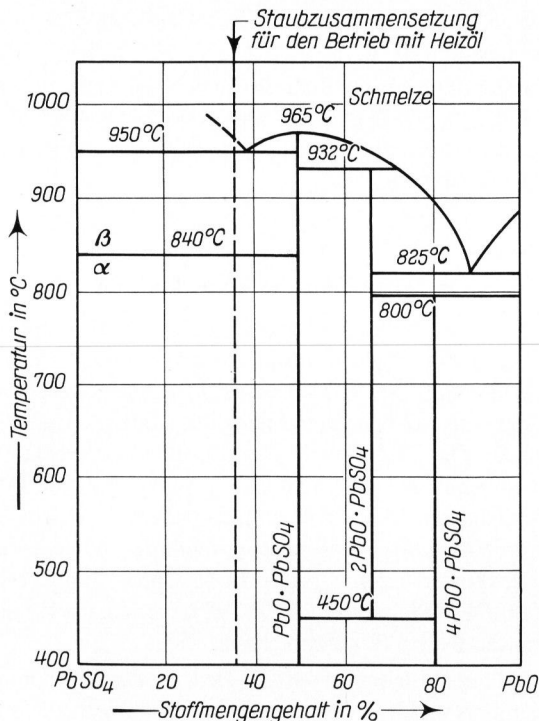


Bild 2. Phasendiagramm PbSO<sub>4</sub>-PbO.

6.2. Erdgasbetrieb

Natürlich muß bei Erdgasbetrieb die Zusammensetzung des Filterstaubes infolge des Fehlens von Schwefelverbindungen eine andere sein (Tabelle 3). Erwartet wurden fast 100% PbO. Tatsächlich aber war der PbO-Gehalt etwa dem bei Heizölbetrieb gleich. Es zeigt sich, daß wesentliche Mengen Carbonat und Wasser eingebaut werden, vermutlich als Hydroxocarbonat. Die Röntgenbeugungsanalyse ergibt die Verbindungen PbO und PbO · PbCO<sub>3</sub> sowie weitere nicht identifizierbare Linien. Beim Vergleich der Zusammensetzungen fällt auf, daß im Falle des Betriebes mit Heizöl trotz — rechnerisch ermitteltem — freiem PbO kein Bleicarbonat gebildet wird, während bei Abwesenheit von Schwefelverbindungen beträchtliche Mengen vorliegen. Dies kann nur über die relative Beständigkeit der Verbindung PbO · PbSO<sub>4</sub> gegenüber CO<sub>2</sub> erklärt werden.

6.3. Konstanz der Zusammensetzung

Die Überprüfung ergab, daß wahrscheinlich infolge unterschiedlicher Schwefelgehalte im Brennstoff die Zusammensetzung des Filterstaubes nicht unwesentlichen Schwankungen unterworfen ist. Es wurden SO<sub>3</sub>-Werte zwischen 16 und 24% gefunden. Die in der Tabelle 2 angegebene Analyse wurde aus dem Gemisch einer größeren Anzahl von Proben durchgeführt.

Im Fall der Beheizung mit Erdgas, die seit Ende 1975 betrieben wird, fehlt der Gehalt von SO<sub>3</sub> fast völlig, wobei die Herkunft der restlichen Mengen nicht ganz klar ist, es kann sich auch lediglich um durchaus noch in den

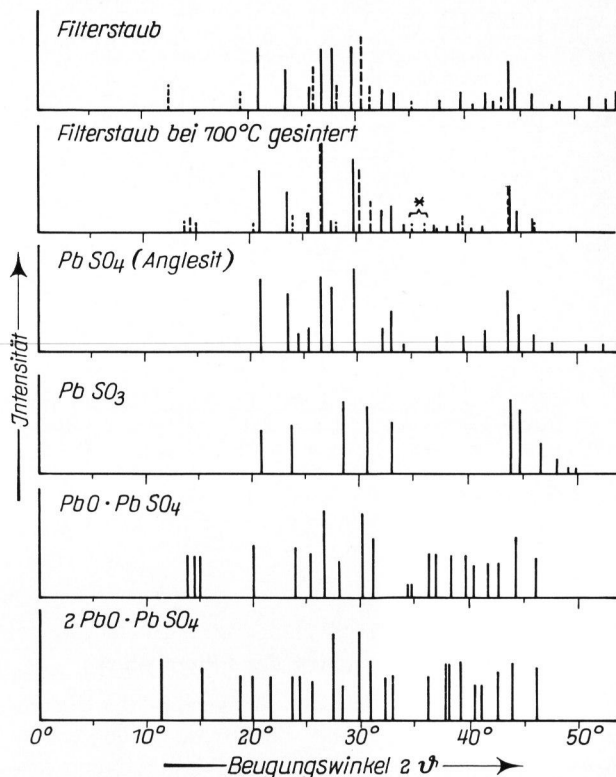


Bild 3. Röntgenbeugungsdiagramme von Filterstaub und bei 700 °C gesintertem Filterstaub im Vergleich zu ASTM-Diagrammen reiner Bleiverbindungen. Es bedeuten in den Diagrammen: „Filterstaub“ voll ausgezogene Linien = Anglesit und gestrichelte Linien = nicht identifizierte Phasen; „Filterstaub bei 700 °C gesintert“ voll ausgezogene Linien = Anglesit, gestrichelte Linien = PbO · PbSO<sub>4</sub> und \* = nicht identifizierte Phasen.

Tabelle 3. Zusammensetzung des Filterstaubes; Betrieb der Bleiglaswanne mit Erdgas

chemische Analyse (Massengehalt in %):

PbO	79,8
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
K <sub>2</sub> O	1,7
Na <sub>2</sub> O	0,7
SiO <sub>2</sub>	0,07
SO <sub>2</sub>	0,46
Cl	0,68
CO <sub>2</sub>	7,4
PO <sub>4</sub>	0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	≈ 1
H <sub>2</sub> O gesamt	7,1
H <sub>2</sub> O bis 110 °C	0,4

in H<sub>2</sub>O löslich: 2,4% (Reaktion neutral)  
Schüttgewicht: 0,93 g/cm<sup>3</sup>

Röntgendiffraktometrisch identifizierte Verbindungen: Pb<sub>2</sub>CO<sub>4</sub> = PbO · PbCO<sub>3</sub>; PbO (Litharge); weitere nicht identifizierte Linien vorhanden.

Abgaswegen vorhandene Staubreste aus der Betriebsperiode mit Heizöl handeln. Natürlich ist die Zusammensetzung des Filterstaubes bei Erdgasbetrieb praktisch konstant.

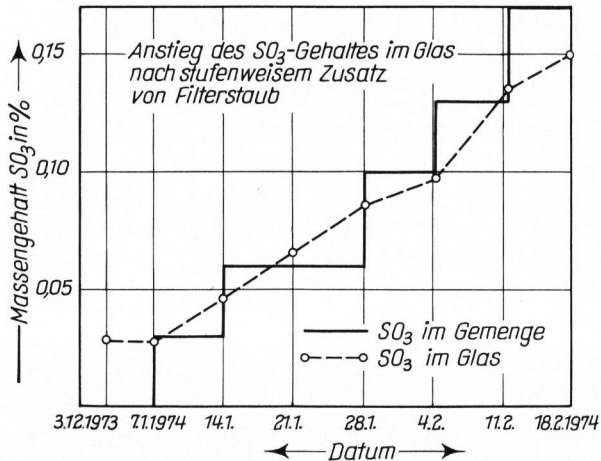


Bild 4. Zunahme des  $\text{SO}_3$ -Gehaltes im Glas in Abhängigkeit von einer stufenweisen Zugabe des Filterstaubes bei Heizölbetrieb.

### 7. Wiederverwendung des Filterstaubes

Auf Grund der anfallenden Mengen und der Zusammensetzung des Filterstaubes scheint eine Wiederverwendung als Bleirohstoffersatz sinnvoll. Dies besonders deshalb, weil der Gemengepreis für Bleiglas praktisch durch den Preis des Rohstoffes zur Einführung von Blei – im allgemeinen Mennige – bestimmt wird. Außerdem ist die gefahrlose Beseitigung dieser Mengen, abgesehen vom Kostenaufwand, nicht unproblematisch und vom volkswirtschaftlichen Aspekt der zunehmenden Rohstoffverknappung auch nicht sinnvoll. Störend für die Wiederverwendung scheint lediglich im Falle des Betriebes mit Heizöl der hohe Sulfatgehalt zu sein, da normalerweise in dem erschmolzenen Glas nur ein außergewöhnlich niedriger Sulfatgehalt nachgewiesen werden kann. Mit einiger Wahrscheinlichkeit wird aber das Sulfat aus dem Filterstaub – zumindest teilweise – im Glas aufgenommen. Über eventuelle Auswirkungen sowohl auf den Schmelzverlauf als auch auf verschiedene Eigenschaften des Glases, die möglicherweise erst beim Anwender auffallen, war im voraus nichts festzustellen. Deshalb wurden im Januar und Februar 1974 erste Versuche mit einer stufenweisen Zugabe des Filterstaubes in das Gemenge durchgeführt. Der dadurch bewirkte Anstieg des  $\text{SO}_3$ -Gehaltes im Glas ist in Bild 4 dargestellt. Beim stufenweisen Zusatz zeigte sich tatsächlich eine wesentliche Aufnahme von Sulfat ins Glas. Der Zusatz wurde bis 0,2%  $\text{SO}_3$  gesteigert; die Aufnahme lag praktisch bei 100%. Nachteilige Wirkungen auf den Schmelzverlauf wurden nicht beobachtet. Jedoch zeigte das  $\text{SO}_3$ -haltige Glas einen sehr starken Reboiling-Effekt, der bereits ab 0,04 bis 0,05%  $\text{SO}_3$  deutlich erkennbar wurde. Wegen des beobachteten Reboiling-Effektes wurde der Zusatz von sulfathaltigem Filterstaub nach einigen Monaten auch wieder aufgegeben. Eine mögliche Behandlung des Filterstaubes mit Natriumcarbonatlösung zur Entfernung des Sulfates wurde nicht weiter verfolgt, da zu diesem Zeitpunkt bereits die bevorstehende Umstellung auf Erdgasbetrieb und damit

der Fortfall des Sulfatgehaltes in absehbarer Zeit zu erwarten waren.

Filterstaub aus der Periode der Erdgasbeheizung wird seit Beginn ohne Schwierigkeiten wiederverwendet. Eine besondere Behandlung wie Granulieren oder ähnliches ist nicht erforderlich.

### 8. Wirtschaftliche Betrachtungen

Bei Wiederverwendung des anfallenden Filterstaubes als Bleirohstoff liegen die resultierenden Kosten, da es sich um einen relativ wertvollen Rohstoff handelt, wesentlich günstiger als bei einer Beseitigung des Materials auf einer Deponie. Die jährlichen Kosten für die Anlage belaufen sich einschließlich Kapitaldienst auf etwa 110 000 DM, zuzüglich etwa 20 000 DM an Deponiekosten, insgesamt also 130 000 DM. Bei Wiederverwendung sind gegen die Betriebskosten von 110 000 DM pro Jahr etwa 75 000 DM (Bleipreis 1,20 DM/kg), die Kosten für eingesparten Rohstoff, aufzurechnen.

Bei einem Bleipreis von 1,20 DM/kg, der über längere Zeit notiert wurde, ergeben sich also lediglich Restkosten von 35 000 DM/a. Diese sind auf eine Produktion von 6000 t/a zu verteilen; das ergibt rund 6 DM/t Glas und liegt damit unter einem Prozent der Gesamtherstellkosten. Bei Bleipreisen über 1,70 DM/kg erwirtschaftet die Anlage sogar Gewinn. Dies ist immerhin in den vergangenen Jahren über mehrere Monate hinweg der Fall gewesen.

### 9. Schlußfolgerungen

Abschließend kann man feststellen, daß die Abgasreinigung in diesem Fall von allen Seiten als befriedigende Lösung zu bezeichnen ist. Zum einen wird die Umgebung wirkungsvoll vor der Belastung mit Bleiverbindungen geschützt, die auch in schwachen Säuren leicht löslich sind und ohne Filteranlage in ununterbrochenem Strom in dichtbesiedeltes Gebiet fallen würden. In zehn Jahren bereits 500 t metallisches Blei! Durch das Filtern wird diese Menge auf 1000 bis 1500 kg herabgesetzt. Zum anderen ist die wirtschaftliche Belastung des Produktes als durchaus tragbar anzusehen. Nicht zuletzt läuft die Anlage bereits mehrere Jahre ohne besondere Schwierigkeiten, wenn man von den anfangs aufgetretenen und durch einige kleinere Umbauten behobenen absieht.

Sicher ist allerdings, daß die vorliegende Wanne einen sehr günstigen Sonderfall darstellt und man die vorgetragenen Erkenntnisse nicht beliebig übertragen darf. Es ist aus Erfahrungsaustausch mit anderen Betreibern von Filteranlagen bekannt, daß beträchtliche Schwierigkeiten auftreten können, wobei die Ursachen mehrschichtig sind. Einerseits ist der Chemismus der Abgase außergewöhnlich günstig, dies gilt sowohl für Leichtölbetrieb als auch Erdgasbeheizung. In beiden Fällen tritt praktisch keine oder fast keine freie Säure auf, damit ist mögliche Korrosion weitgehend ausgeschlossen. Es können die Abgase

ohne Gefahr von Taupunktunterschreitung soweit gekühlt werden, daß normale organische Materialien mit langen Standzeiten als Filtermedien verwendet werden können. Und es fehlt natürlich auch der chemische Angriff überhaupt auf das Filtermaterial. Bei Betrieb mit Schweröl würden z. B. bis zu 10fache Mengen  $\text{SO}_3$  oder  $\text{SO}_2$  anfallen, die nur zum Teil in die neutrale Verbindung mit  $\text{PbO}$  überführt werden können, da nicht genügend  $\text{PbO}$  anfällt, d. h. die Abgase reagieren stark sauer. Es muß weiterhin nur eine feste Komponente abgeschieden werden. Bei gleichzeitigem Abscheiden von gasförmigen Komponenten, z. B.  $\text{HF}$  oder  $\text{SO}_2$ , ist der Betrieb wesentlich problematischer, eine Wiederverwendung des Filterstaubes wahrscheinlich unmöglich. Andererseits ist sicher auch die relativ große Überdimensionierung der Anlage für den weitgehend störungsfreien Betrieb verantwortlich. Anlagen, die knapp dimensioniert werden, können leicht verstopfen. Wenn dann, um dies zu verhindern, kräftiger

abgereinigt wird, verkürzen sich wahrscheinlich die Standzeiten infolge erhöhter mechanischer Beanspruchung der Gewebe. Hier sind Anlagekosten gegen Instandhaltungskosten aufzurechnen; eine allgemein gültige Formel für die optimale Lösung dürfte aber vorläufig noch nicht bekannt sein. Vergleiche über die Standzeiten der Filter sind dann auch nicht zulässig, da die Standzeit sicher auch eine Frage der Belastung ist. Es ist sinnvoller, spezifische GesamtfILTERbelastungen, d. h. die Gesamtmengen Abgase und/oder abgeschiedener Staub pro  $\text{m}^2$ , die im Laufe der Lebensdauer der Filter beaufschlagt werden, zu vergleichen.

#### 10. Literatur

- [1] Levin, E. M.; Robbins, C. R. und McMurdie, H. F.: Phase diagrams for ceramists. 1969 Supplement. Columbus, Ohio: Amer. ceram. Soc. 1969. S. 261.

78R1200