DK 666.1.031.2:662.613.13:662.613.53:546.131:546.224-31:66.046.594

Chloridemissionen von Glasschmelzwannen

Von Franz Gebhardt, Ernst Carduck und Jakob Arnolds, Aachen

(Vortrag auf dem HVG-Kolloquium „Emissionen von Glasschmelzöfen“ am 28. Oktober 1977 in Frankfurt (Main))
(Mitteilung aus der Zentralabteilung Forschung der Vereinigten Glaswerke Aachen)

(Eingegangen am 5. Dezember 1977)

In Laborversuchen wurde der Einfluß des Schwefeldioxids auf die Bildung von Chlorwasserstoff bei Anwesenheit von Natriumchlorid und Wasserdampf untersucht. Die Versuchsergebnisse zeigen in ihrer Tendenz eine völlige Übereinstimmung mit den in der Praxis ermittelten Chlorwasserstoffemissionswerten. Je größer der SO_2-Gehalt im Reaktionsraum, um so größer ist die Chlorwasserstoffbildung bei konstant zur Verfügung stehender Natriumchloridmenge. Neben der Verwendung von schwefelfreien Energieträgern empfehlen sich für die Glasherstellung eine Senkung des Natriumsulfatanteiles sowie der Einsatz von Soda, die nur mit einem geringen Anteil von Natriumchlorid verunreinigt ist.

Chloride emissions from glass tanks

The influence of sulphur dioxide on the formation of hydrogen chloride in the presence of sodium chloride and hydrogen was investigated in the laboratory. The trend of the results indicates good agreement with hydrogen chloride emission values found in practice. The greater the SO_2 content of the combustion space the greater is the hydrogen chloride formation for a constant availability of sodium chloride. In addition to the use of sulphur-free fuels for glass manufacture it is thus desirable to reduce the quantity of sodium sulphate and to use soda ash with the minimum level of sodium chloride impurity.

Emissions de chlorures dans les fours à bassin

On a effectué des essais de laboratoire pour étudier l'influence de SO_2 sur la formation d'acide chlorhydrique en présence de chlorure de sodium et de vapeur d'eau. Les résultats de ces essais concordent en règle générale avec les valeurs d'émission d'acide chlorhydrique obtenues dans la pratique. Plus la teneur en SO_2 est élevée, plus la formation d'acide chlorhydrique est intense, la quantité de chlorure de sodium disponible étant maintenue constante. Pour la fabrication du verre, on recommande non seulement l'utilisation de fluides exempts de soufre mais aussi l'abaissement des proportions de sulfate de sodium et l'utilisation de carbonate de sodium qui ne contient que de faibles quantités de chlorure de sodium.

1. Einleitung und Problemstellung

Um die immer größer werdende negative Beeinflussung der Umwelt durch Emissionen industrieller Anlagen zu mindern, ist der Gesetzgeber in den letzten Jahren verstärkt dazu übergegangen, die Emissionsmengen bestimmter Stoffe zu begrenzen. Für die Glasindustrie ist die Emission von Chloriden und Fluoriden besonders angesprochen. Abgas- und Staubmessungen in den Kaminen zeigten die Anwesenheit von Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Natriumchlorid an. Diese Tatsachen veranlaßten die Untersuchung der ablaufenden Reaktionsmechanismen zur Bildung von Chlorwasserstoff im Dampfraum einer Glaswanne. Die Ergebnisse dienen zur gezielten Information der Produktionsstätten zur Senkung der Emissionen. Analoge Reaktionen laufen auch bei der Anwesenheit von Fluoriden ab, jedoch sind die Fluoride in weit geringerer Konzentration in den Gemengerohstoffen vorhanden als die Chloride und werden daher hier nicht näher behandelt.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der in den untersuchten Rohstoffen gefundenen Chlorid- und Fluoridkonzentrationen. Man erkennt, daß in einem Gemenge zur Hohl- und Flachglasherstellung in erster Linie die synthetischen Rohstoffe Soda und Natriumsulfat die Träger der Chloridverbindungen sind.

Betrachtet man das Sulfat–Soda-Verhältnis im Gemenge einer Flachglashütte, ausgedrückt in Na_2O aus Natriumsulfat zu Na_2O gesamt mit kleiner 1 : 25,

$$\frac{Na_2O\ (Na_2SO_4)}{Na_2O\ (Na_2SO_4 + Na_2CO_3)} = \frac{1}{25},$$

Tabelle 1. Fluorid- und Chloridgehalte von Rohstoffen zur Glaserzeugung

Rohstoffart	F^- in %	Cl^- in %
Dolomit	0,012 bis 0,030	0,030
Kalk	0,003 bis 0,009	0,008
Kugelkalk	0,008 bis 0,015	n. b.
Sand	0,004	n. b.
Mergel	0,030 bis 0,037	0,004
Phonolith	0,116 bis 0,154	0,280
Rasorit	0,016 bis 0,023	0,027
Basalt	0,061 bis 0,107	0,058 bis 0,063
Calumit	≈ 0,183	≈ 0,437
Nephelin	≈ 0,004	≈ 0,0091
Feldspat	≈ 0,008	≈ 0,0038
Kaolin	≈ 0,025	≈ 0,0037
Soda	≈ 0,0013	≈ 0,184
Sulfat	≈ 0,0017	≈ 0,199
Colemanit	0,01 bis 0,03	≈ 0,437

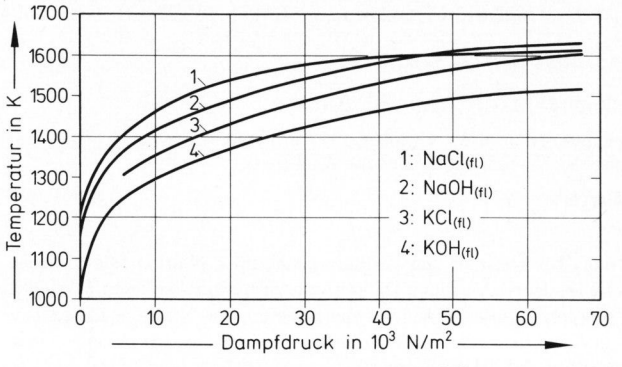


Bild 1. Dampfdruckkurve in N/m².

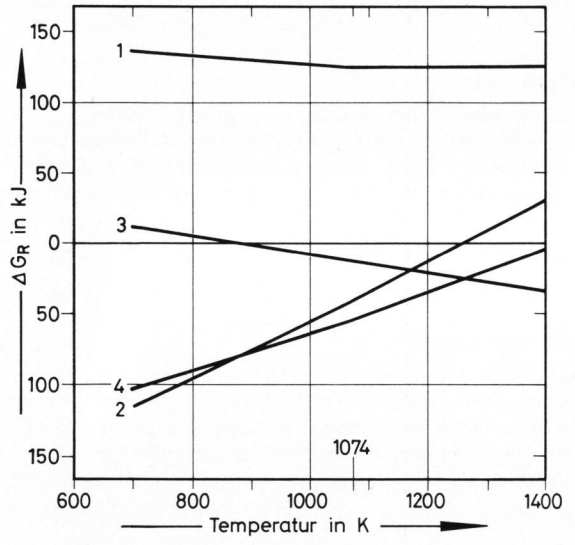


Bild 2. Darstellung der freien Reaktionsenthalpien als Funktion der Temperatur für die Umsetzungen
1: $NaCl + H_2O \leftrightarrow HCl + NaOH$,
2: $2\ NaCl + SO_2 + O_2 \leftrightarrow Cl_2 + Na_2SO_4$,
3: $Cl_2 + H_2O \leftrightarrow 2\ HCl + \frac{1}{2}\ O_2$,
4: $2\ NaCl + SO_2 + \frac{1}{2}\ O_2 + H_2O \leftrightarrow 2\ HCl + Na_2SO_4$.

so erkennt man, daß fast ausschließlich die Soda als Träger des Natriumchlorids angesprochen werden muß. Auf Grund des Herstellungsprozesses der Soda ist sie bis zu etwa 0,5% mit Natriumchlorid verunreinigt. Etwa den gleichen NaCl-Gehalt findet man in Na_2SO_4. Der Einsatz natriumchloridärmerer Soda wäre mit erheblichen Mehrkosten verbunden. Dies ist um so bedeutungsvoller, als die Gesamtgemengekosten bereits bis zu etwa 70% durch die Soda verursacht werden.

2. Reaktionsmechanismen

Da aus der Glasschmelze die Alkalichloride und -hydroxide molekular verdampfen bzw. sich verflüchtigen, wurden in Bild 1 die Dampfdrücke dieser Verbindungen als Funktion der Temperatur dargestellt. Während der Verbrennung der Energieträger befinden sich im Dampfraum über der Glasschmelze neben den bereits genannten Chloriden und Hydroxiden Wasserdampf, Schwefeldioxid, Kohlendioxid sowie ein geringer Anteil Luftsauerstoff. Dabei stammt das Schwefeldioxid aus der Verbrennung von Heizöl bzw. aus der Läuterung der Glasschmelze selbst.

Zur Bildung von Chlorwasserstoff im Abgas können folgende Reaktionen beitragen: einmal die Umkehrung der Neutralisation, nämlich der Zerfall von Natriumchlorid in Gegenwart von Wasserdampf zu Chlorwasserstoff und Natronlauge gemäß folgendem Reaktionsschema:

$$NaCl_g + HOH_g \leftrightarrow NaOH_g + HCl_g\ .$$

Zum anderen muß die Umsetzung von Natriumchlorid mit Wasserdampf, Schwefeldioxid und Sauerstoff unter Bildung von Natriumsulfat und Chlorwasserstoff beachtet werden:

$$2\ NaCl_g + SO_2 + \frac{1}{2}\ O_2 + H_2O_g \leftrightarrow 2\ HCl + Na_2SO_{4_f}\ .$$

Nach diesem Reaktionsmechanismus wird aus Natriumchlorid, Schwefeldioxid und feuchter Luft Natriumsulfat gewonnen und das Verfahren nach seinem Erfinder Hargreaves-Verfahren genannt. Bild 2 zeigt die thermochemische Darstellung der vorgenannten Umsetzungen.

Auf Grund der beschriebenen physikalisch-chemischen Überlegungen muß entsprechend im Dampfraum über der Wanne und in den Abzügen der Regenerativkammern Chlorwasserstoff gebildet werden. Dort, wo in den Kammerzügen NaCl abgelagert ist, kommt es nach der oben genannten Reaktion zur Bildung von Gemischen aus Natriumsulfat und Natriumchlorid, die gemäß dem Phasendiagramm Natriumchlorid–Natriumsulfat ein Eutektikum bei etwa 620 °C aufweisen. Dadurch wird aus einer Festkörperreaktion eine Fest-Flüssigreaktion mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit.

3. Laborversuche

In Laborversuchen wurde der Umsatz von Wasserdampf, Luft und Schwefeldioxid mit Natriumchlorid im Temperaturbereich von 500 bis 700 °C studiert. Dieser Bereich wurde ausgewählt, da die Emissionsmessungen bei 300 bis 700 °C, je nach Anlage, in einer Kaminhöhe von 10 bis 12 m durchgeführt werden.

Zur Versuchsdurchführung wurde ein marktüblicher Röhrenofen, der mit einem Alsintrohr bestückt war, verwendet. Mit Hilfe eines vorgeschalteten Dreiwegehahnes erfolgte die Regelung der Gasströme so, daß sowohl trokkene als auch mit Wasserdampf beladene Gase, je nach Versuchsbedingung (d. h. trockene Luft, feuchte Luft, trockene Luft in Mischung mit Schwefeldioxid und feuchte Luft in Mischung mit Schwefeldioxid), als Reaktionspartner dem in einem Degussitschiff eingewogenen Natriumchlorid zur Verfügung standen. Die Reaktionsprodukte wurden in einer alkalischen bzw. wäßrigen Lösung aufgefangen. Die naßchemische Bestimmung des Chloridgehaltes erfolgte durch Titration mit potentiometrischer Endpunktserkennung. Die Ergebnisse der Laborversuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Tabelle zeigt die Versuchsbedingungen, die Reaktionszeiten und die Reaktionstemperaturen. Beim Überleiten von trockener Luft über Natriumchlorid trat erst oberhalb von 800 °C (Schmelzpunkt des NaCl: 801 °C) ein meßbarer Gewichtsverlust an NaCl, bedingt durch die Verdampfung aus der Schmelze, auf. Da bis 700 °C kein dampfförmiges Natriumchlorid vorlag, wurde sofort die Umkehrung der Neutralisation, nämlich die Reaktion $NaCl_f + H_2O_g \rightleftarrows NaOH_{fl} + HCl_g$, behandelt. Bei dieser Reaktion ist ein gewisser Umsatz zu erwarten, da man bekanntlich bei Fluoriden die Umkehrung der Neutralisationsreaktion zur Fluoridbestimmung anwendet. Leitet man nach English und Turner [1] in einem erhitzten Platintiegel Wasserdampf über Natriumchlorid, so tritt unter 500 °C keine merkliche Reaktion ein, sie beginnt deutlich bei 700 °C. Ihre Geschwindigkeit wächst dann schnell mit der Temperatur. Im Porzellantiegel erfolgt die Zersetzung nicht quantitativ. Versuche, die bei Temperaturen von 800 und 900 °C durchgeführt wurden, bestätigen die Aussagen der vorgenannten Verfasser.

Während des Reaktionsablaufes bildete sich über dem Natriumchlorid eine Schmelzschicht von Natriumhydroxid. Diese verzögert erwartungsgemäß die Umsetzung der beiden Reaktionspartner. Daher ergibt die grafische Darstellung des Umsatzes gegenüber der Zeit nur anfänglich Geraden, die sich dann in ihrem weiteren Verlauf zur Abszisse neigen. So sind die gefundenen Umsatzraten kleiner als sie in der Praxis auftreten, weil hier die Reaktionen nicht von einer Diffusion beeinträchtigt werden.

In weiteren Versuchen setzte man Natriumchlorid mit Schwefeldioxid sowie trockener Luft und anschließend Natriumchlorid mit Schwefeldioxid und feuchter Luft um. Diese Reaktionen sollen den Einfluß des bei der Verbrennung entstehenden Wasserdampfes auf die Reaktion zeigen.

Bei der Reaktion NaCl + SO_2 + trockene Luft (O_2) zu Na_2SO_4 und Cl_2 erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Umsatz. Die Gewinnung von Chlor aus NaCl nach dieser Reaktion wurde bereits von Jagischt [2] beschrieben. Auch er findet einen linearen Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Umsatz von NaCl mit SO_2. Man erkennt aus Tabelle 2 bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C, daß die Ausbeute von Chlorid gegenüber der Umsetzung von Wasserdampf mit NaCl bis zu 16mal größer ist. Da in der Versuchsanordnung die Reaktionsgase in einer wäßrigen Lösung aufgefangen werden, muß auf Grund des Überschusses an SO_2 die Reaktion

$$Cl_2 + SO_2 + 2\,H_2O \leftrightarrow 2\,HCl + H_2SO_4$$

beachtet werden. Diese Reaktion, die thermodynamisch sehr begünstigt ist, wurde von Neumann und Wilczewski [3] beschrieben. Aus den entstandenen Reaktionsprodukten erkennt man, daß eine Säure-Base-Titration zur Erfassung des Chloridgehaltes ungeeignet ist und nur eine potentiometrische Chloridbestimmung sinnvoll Anwendung findet.

Tabelle 2. Bedingungen und Ergebnisse der Laborversuche

Konstante Versuchsbedingungen
Einwaage: 1000 g NaCl
Luftmenge: 45 l/h
Strömungsgeschwindigkeit der Luft: etwa 4 cm/s
(Wassermenge: 36 ml/h)
(SO_2-Menge: 0,9 l/h)

Versuchsergebnisse

Temperatur in °C	Reaktionszeit in h	Umsatz in mg Chlorid bei der Reaktion mit N_2/O_2+H_2O	N_2/O_2+SO_2	$N_2/O_2+SO_2+H_2O$
500	1	≈ 0,7	1,5	3
	2	≈ 2	2,5	5,5
	4	≈ 3,5	4,8	11
600	1	2	4,5	11
	2	3	8	22,5
	4	4,5	16,5	42
700	1	3,2	23	106
	2	4,2	46	215
	4	5,5	90	424

Die für die Praxis wichtigste Reaktion ist aber die Umsetzung von NaCl mit SO_2 und feuchter Luft (O_2). Hierbei erfolgt ein starker Umsatz der im Gasraum gebildeten Schwefelsäure mit NaCl. Diese Reaktion wurde bereits als Hargreaves-Verfahren zur Gewinnung von Natriumsulfat und Chlorwasserstoff diskutiert. Die Reaktion ist stark exotherm. Auch hier lassen die thermochemischen Berechnungen erkennen, daß das Gleichgewicht zugunsten der gebildeten Reaktionsprodukte verschoben ist. Die tabellarische (Tabelle 2) sowie die grafische Darstellung der Ergebnisse (Bilder 3a und b) zeigen eine starke Abhängigkeit der Chlorwasserstoffausbeute von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit.

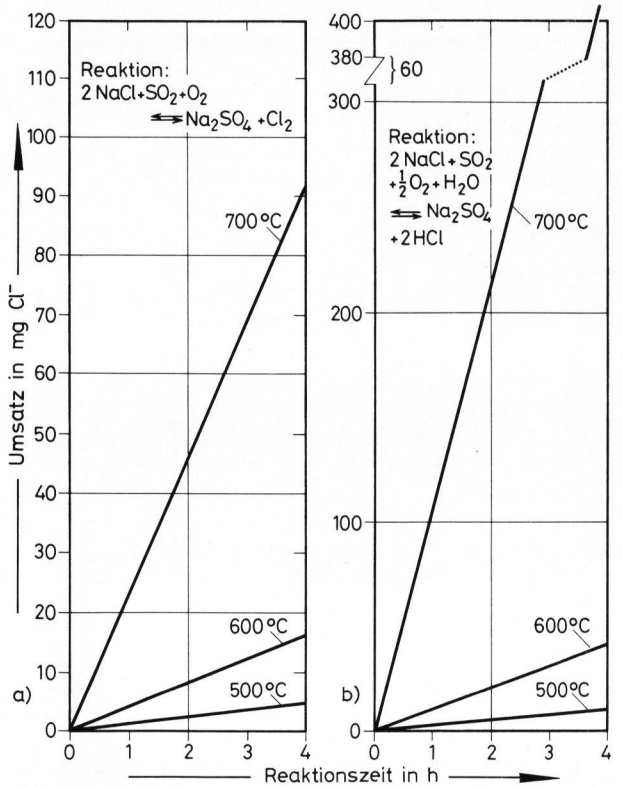
Da aber sowohl bei einer Erdgasfeuerung als auch bei einer Ölbeheizung im Verbrennungsraum ein Überschuß an Wasserdampf vorliegt, kommen für die Praxis nur zwei Reaktionen in Betracht, nämlich die Umkehrung der Neutralisation sowie die Umsetzung von Natriumchloriddampf mit Schwefeldioxid, Wasserdampf und Sauerstoff:

$$NaCl_g + H_2O_g \leftrightarrow NaOH_g + HCl_g\,,$$

$$2\,NaCl_g + SO_{2g} + \frac{1}{2}\,O_{2g} + H_2O_g \leftrightarrow 2\,HCl_g + Na_2SO_{4_f}\,.$$

4. Praktische Meßergebnisse

Aus den physikalisch-chemischen Überlegungen folgt, daß zwei Größen die Chlorwasserstoffemission von Flach- und Hohlglaswannen bestimmen, und zwar die Chloridkonzentration der Soda sowie der aus der Läuterung und den Energieträgern stammende Schwefelgehalt. So zeigen bei gleicher Chloridkonzentration des Gemenges elektrisch beheizte Wannen fast keine Chlorwasserstoffemission, eine erdgasbefeuerte Wanne eine stärkere



Bilder 3a und b. Umsetzung von Natriumchlorid mit Schwefeldioxid und a) trockener sowie b) feuchter Luft als Funktion der Zeit und der Temperatur.

und eine ölbefeuerte Wanne eine um so höhere, je größer der Schwefelgehalt des Heizöles ist.

Die Durchführung der Messungen erfolgte nach der VDI-Richtlinie 2470 [4] zur Messung gasförmiger Fluorverbindungen. Dabei wurden die Chlorwasserstoffkonzentration durch Absorption unter Einschaltung der Filter und die Gesamtchloridkonzentration durch Absorption des Gasstromes ohne Filter ermittelt. Die Alkalichloridmenge ergibt sich aus der Differenz von Gesamtchlorid- und Chlorwasserstoffkonzentration.

Die Meßergebnisse, die in den einzelnen Hütten erhalten wurden, sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Man erkennt, daß mit steigender Sulfatkonzentration im Gemenge und in den Energieträgern bei gleicher Chloridkonzentration der Rohstoffe die Chlorwasserstoffemission zunimmt. Betrachtet man dazu den Massenstrom pro Stunde, so sieht man, daß für alle aufgeführten Messungen die Chlorwasserstoffemission entsprechend der Empfehlung der VDI-Richtlinie 2578 [5] unter 3 kg/h liegt.

5. Zusammenfassung

Die theoretischen Betrachtungen und die vorgestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß nur oberhalb der Glasschmelze dampfförmiges NaCl vorliegt. Im Bereich der Kaminhöhen, in dem die Emissionsmessungen durchgeführt werden, liegt NaCl staubförmig vor. Auf Grund der behandelten Reaktionen, nämlich der Umsetzung von Wasserdampf mit Natriumchlorid sowie durch die Umsetzung von Natriumchlorid mit Schwefeldioxid und feuchter Luft, kommt es in den Abgasen zur Bildung von Chlorwasserstoff. Die Chlorwasserstoffkonzentration ist, wie die Versuche zeigten, abhängig von der im Dampfraum sich befindenden Alkalichlorid- und Schwefeldioxidkonzentration. Hieraus ergibt sich eine Übereinstimmung mit den in der Praxis ermittelten Werten der Chlorwasserstoffemission. In einer erdgasbefeuerten Wanne tritt das Schwefeldioxid lediglich bei einer Läuterung mit Natriumsulfat in den Dampfraum ein. Veranlaßt durch die vorstehenden Überlegungen wurde vorgeschlagen, den Natriumsulfatgehalt im Gemenge soweit wie schmelztechnisch möglich zu senken.

Bei der praktischen Durchführung gelang es nicht nur, die Schwefeldioxid- und Chlorwasserstoffemission weitgehend herabzusetzen, sondern auch die Staubemission zu senken. Denn nach Fotier und Slobodin [6] soll Natriumsulfat oberhalb 1200 °C molekular verdampfen. Diese Aussage konnte durch eigene Laborversuche bis zu einer Temperatur von 1450 °C nicht bestätigt werden.

Tabelle 3. Chloridgehalte im Abgas verschiedener Flach- und Hohlglaswannen

Hütte	Energieträger	Leistung in t/d	SO_3-Gehalt des Glases in %	Cl^--Gehalt des Glases in %	SO_2-Gehalt im Abgas[1]) in mg/m³	Abgasausstoß[1]) in m³/h · 10³ trocken	Temp. an der Meßstelle in K	Chloridgehalt im Abgas[1]) in mg/m³			HCl in kg Cl^-/h
								HCl	NaCl	Cl^-ges.	
A	Erdgas	600	0,44	0,026	905	94	848	10	40	51	1,034
B	Erdgas	500	0,35	0,026	200	70	793	3	37	40	0,210
B	Erdgas	600	0,35	0,026	240	84	n. b.	4	44	48	0,256
C	Öl	600	0,22	0,029	n. b.	124	803	16	30	46	1,984
D	Öl	340	0,44	0,022	2000	50	743	28	4	32	1,400
E	Erdgas	98	0,40	0,020	120	11	813	63	n. b.		0,693
E	Erdgas	70	0,40	0,020	120	9	833	36	34	70	0,324
F	Öl	274	n. b.	n. b.	n. b.	24	683	59	0	59	1,416
G	Öl	265	n. b.	n. b.	n. b.	28	583	28	8	36	0,784
H	Öl	319	n. b.	n. b.	n. b.	19	578	31	9	40	0,589

[1]) Volumen im Normzustand

Auf der anderen Seite entsteht aus dem Schwefeldioxid des Läutervorgangs und dem aus der Feinschmelze verflüchtigten Alkalioxid beim Durchzug der Abgase durch die Regenerativkammern Natriumsulfat. Bei einer ölbefeuerten Wanne ergeben sich aus dem höheren Schwefeldioxidangebot – verursacht durch die Verbrennung des Energieträgers – größere Mengen an Chlorwasserstoff. Somit müssen höhere Chlorwasserstoffkonzentrationen und ebenfalls erhöhte Natriumsulfat- bzw. Natriumbisulfatkonzentrationen im Abgas gefunden werden. Aber auch in heizölbefeuerten Anlagen gelang es, durch Verminderung des Natriumsulfatanteils im Gemenge und Verwendung schwefelarmer Öle die Emissionsmenge deutlich zu senken.

Aus dieser Darstellung ergibt sich, daß durch Absenkung des Natriumsulfatgehaltes im Gemenge und durch die Verwendung von schwefelarmen- bzw. schwefelfreien Energieträgern die Schwefeldioxidkonzentrationen in den besprochenen Reaktionsmechanismen reduziert werden können.

Weitaus gravierender erscheint aber für die Flach- und Hohlglasindustrie die Beeinflussung der Chloridemission durch den Natriumchloridgehalt der Soda im Gemenge. Da, bedingt durch den Herstellungsprozeß der Soda, ein gewisser Natriumchloridgehalt immer vorhanden ist und dieser nur mit einem sehr großen Kostenaufwand weiter reduziert werden kann, wird die Chloridemission einer Kalk-Natronglasschmelze abhängig von dem Reinheitsgrad der angelieferten Soda. Versuche, die mit kostengünstigerer aber natriumchloridreicher Soda durchgeführt wurden, ergaben Emissionswerte, die oberhalb der empfohlenen Grenzwerte lagen. Somit sieht man zur Zeit keine Möglichkeit, die Natriumchloridkonzentrationen im Gemenge, die den Ablauf der genannten Reaktionen zur Bildung von Salzsäure in überwiegender Weise verursachen, abzusenken.

6. Literatur

[1] English, S. und Turner, W. E. S.: The action of steam on sodium chloride. Proc. chem. Soc. **30** (1914) S. 162.

[2] Jagitsch, R.: The reaction of rock salt with roasting gas (sulfur dioxide). Göteborg: Gumpert 1948.

[3] Neumann, B. und Wilczewski, F.: Die Herstellung von Schwefelsäure und Salzsäure aus schwefliger Säure und Chlor. Z. angew. Chem. **36** (1923) S. 377–381.

[4] VDI-Richtlinie 2470, Bl. 1 (Oktober 1975): Messung gasförmiger Emissionen; Messen gasförmiger Fluor-Verbindungen, Absorptions-Verfahren. Berlin, Köln: Beuth-Verl. 1975.

[5] VDI-Richtlinie 2578 (Juni 1978): Auswurfbegrenzung Glashütten. Düsseldorf: VDI-Verl. 1978. [Entwurf ref. Glastechn. Ber. **49** (1976) 76R1100.]

[6] Fotiev, A. A. und Slobodin, B. V.: The behaviour of sodium sulphate at high temperatures. Russian J. inorg. Chem. **10** (1965) S. 309–311.

78R1080