

German Notes on BAT for the production of

Large Volume Solid Inorganic Chemicals

Natriumsilikat

Endbericht

1 Allgemeine Informationen

Natriumsilikate werden in großem Maßstab zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Darüber hinaus dienen sie in großen Mengen als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Kieselsäurefüllstoffen für Kautschuk und Kunststoffe sowie von Krackkatalysatoren für die Petrochemie. Eingesetzt werden sie auch zur Synthese von Zeolithen, Kieselgelen und Kieselolen sowie für Klebezwecke, als Bindemittel für wässrige Anstrichfarben, bei der Erzflotation, in der Keramik-, Zement- und Gießerei-Industrie, zur Wasserreinigung durch Ausflocken der Verunreinigungen und zur chemischen Bodenverfestigung.

Die Herstellungsmengen werden voraussichtlich in den kommenden Jahren stark ansteigen, weil die Reifenhersteller einen hohen Bedarf angemeldet haben. Durch den Einsatz von Natriumsilikat bei der Reifenherstellung wird der Rollreibungswiderstand um ca. 5 % vermindert, was eine Verringerung des Treibstoffverbrauchs von Autos zur Folge hat.

Kaliwasserglaslösungen finden vorwiegend Verwendung bei der Herstellung von Schweißelektroden-Überzügen, als Bindemittel für Fernsehrohren-Leuchtstoffe, für Mauerimprägnierungen und als Bindemittel für Putze. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet ist das Altpapierrecycling. Beim Deinking werden u.a. zur pH-Wertstabilisierung Wassergläser eingesetzt.

Die bedeutendsten Produzenten von Natriumsilikat in Deutschland sind in **Tabelle 1** zusammengefasst:

Tabelle 1: Hersteller und Produktionskapazitäten von Wasserglas-Herstellern

Hersteller	Produktkategorie	Anlagenkapazität
PQ Germany GmbH, Wurzen	Festglas / Lösung	Gesamtkapazität in Deutschland ca. 350 000 t (SiO ₂)
Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf	Festglas / Lösung	
Woellner Werke GmbH & Co., Ludwigshafen	Festglas / Lösung	
Van Baerle GmbH & Co. Gernsheim	Lösung	

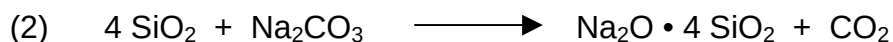
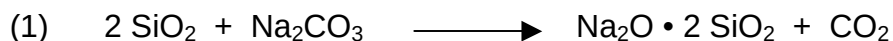
Die Produktionskapazität bezieht sich auf die Herstellungsmenge für Festglas, das zum Teil direkt verkauft, zum Teil jedoch gelöst und als Flüssiggas verkauft wird. Einige kleinere Hersteller von Flüssiggas stellen Festglas aus wirtschaftlichen

Gründen selbst nicht her, sondern beziehen es aus anderen Produktionsstandorten außerhalb Deutschlands. Bei der Abschätzung der Umweltauswirkungen wären hier die spezifischen Produktionsbedingungen vor Ort zu berücksichtigen. Die Flüssigglashersteller sind unter dem Gesichtspunkt der Umweltrelevanz nicht von Bedeutung und sind deshalb in Tabelle 1 auch nicht aufgeführt.

2 Chemisch-physikalische Grundlagen

2.1 Chemische Reaktionen

Natriumsilikat wird durch Zusammenschmelzen von möglichst reinem Quarzsand und Natriumcarbonat (Soda) meist in Wannenöfen bei Temperaturen von 1.300 – 1.500 °C hergestellt. Die folgenden Gleichungen zeigen beispielhaft die Stöchiometrie der dabei ablaufenden Reaktionen:



Wie die Gleichungen zeigen, können Soda und Sand in unterschiedlichen Mengenverhältnissen miteinander verschmolzen werden. Die so erhaltenen Produkte weisen unterschiedliche Eigenschaften auf, die für die verschiedenen Anwendungen genutzt werden.

Grundsätzlich wird unterschieden in feste Silikate und deren wässrige Lösungen. Silikate sind Festgläser, die aus den Schmelzen von Soda und Sand durch Erstarren entstehen. Werden diese Gläser in Wasser gelöst, wird von Flüssiggläsern gesprochen. Die technisch wichtigsten Natriumsilikate weisen ein Molverhältnis von 2 – 4 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O . Die üblichen Handelsprodukte sind konzentrierte Wasserglas-Lösungen, die bei Molverhältnissen um 3,3 im Allgemeinen über die wasserfreien glasigen Silikate hergestellt werden. Bei Molverhältnissen zwischen 2 und 2,5 werden Wassergläser auch durch Direktaufschluß von Sand mit Natronlauge unter Druck hergestellt (Hydrothermal – Verfahren).

Darüber hinaus gibt es auch Natriumsilikate mit 1 Mol SiO_2 auf 1 – 1.5 Mol Na_2O . Diese Produkte haben geringere Bedeutung und kommen in kristallisierter Form in wasserfreiem Zustand oder als Hydrate auf den Markt. Im Handel werden die Silikate gewöhnlich nach Art und Herkunft des Alkalis (Kali oder Natron, Sulfat oder Karbonat) sowie nach dem sogenannten Verhältnis, d.h. dem Quotienten $\text{Gew.-% SiO}_2/\text{Gew.-% Me}_2\text{O}$ charakterisiert. Aufschlussreicher als das Gewichtsverhältnis ist das Molekularverhältnis, das durch Multiplikation des Gewichtsverhältnisses mit 1,032 für Natriumsilikate erhalten wird. Das $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis ist für die Eigenschaften der verschiedenen Natriumsilikate entscheidend.

2.2 Einteilung von Natriumsilikaten

2.2.1 Natriumsilikate mit $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$

2.2.1.1 Wasserfreie Silikate („Fest- oder Stückengläser“)

Wasserfreie Silikate fallen technisch als glasklare Brocken (und deren Bruchstücke) an, deren äußere Form von der Art des Behälters abhängt, in dem sie erstarrten. Sie können durch zweiwertiges Eisen mehr oder minder blau bis grün oder durch dreiwertiges Eisen bzw. Eisensulfide gelb bis braun gefärbt sein.

Festgläser werden aus reinen Sanden hergestellt. Daher spielen Metalloxide bis auf die des Eisens keine Rolle bei der natürlichen Färbung der Wassergläser.

Die handelsüblichen Natriumsilikatgläser sind jedoch keine stöchiometrischen Verbindungen, vielmehr schwankt ihr Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ um Mittelwerte, bei denen erfahrungsgemäß stabile Lösungen erhalten werden. In **Tabelle 2** sind die Zusammensetzungen handelsüblicher Natriumsilikat-Gläser mit einem Molverhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$ dargestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung typischer handelsüblicher Natriumsilikatfestgläser mit einem Molverhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$

Sorte	Gew.-% Na_2O	Gew.-% SiO_2	Gew.- / Mol.- Verhältnis	
Hochkiesel saures Natronglas	20	80	3,8 – 4,0	3,9 – 4,1
„Neutrales Natronglas “	23	77	3,3 – 3,4	3,4 – 3,5
Alkalische s Natronglas	33	67	2,0 – 2,1	2,1 – 2,2

Natriumsilikate mit einem Molverhältnis von 3 und höher werden von Wasser bei Zimmertemperatur kaum angegriffen. Natriumsilikate mit einem Verhältnis von 2 sind etwas hygroskopisch und backen bei Lagerung an feuchter Luft leicht zusammen. Man kann Festgläser zwar bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes in Wasser lösen, doch wird bei der Herstellung von Wasserglaslösungen zur Erhöhung der Lösegeschwindigkeit praktisch immer unter Druck bei Temperaturen von 150 – 160 °C gearbeitet.

2.2.1.2 Wasserglaslösungen mit $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$

Lösungen der oben beschriebenen Natriumsilikate sind farblos, wasserklar und mehr oder minder viskos. Die Viskosität steigt mit der Konzentration und bei gleichem Kieselsäuregehalt mit dem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis. Nach Erreichen einer kritischen Konzentration nimmt sie mit weiterer Konzentrierung sehr stark zu. Für jedes Verhältnis gibt es eine Maximalkonzentration, bei deren Überschreitung die Lösung für eine technische Handhabung zu viskos oder instabil wird.

In **Tabelle 3** sind die Daten charakteristischer handelsüblicher Wasserglaslösungen zusammengestellt.

Tabelle 3: Zusammensetzung und physikalische Daten handelsüblicher Natrium-silikat-Lösungen

Sorte	Dichte kg/m ³ bei 20°C	Gew.% SiO ₂	Gew.% Na ₂ O	Gew. % Festglas	Gewichts-/Mol.- Verhältnis		Viskosität bei 20°C mPa s	pH bei 20°C
HK 30	1255-1270	21,8-23,2	5,6-6,0	27,4-29,2	3,70-3,90	3,82-4,02	10 - 30	10,8
Wasserglas 37/40 deutsch	1345-1355	26,6-27,0	7,8-8,2	34,4-35,2	3,30-3,40	3,40-3,51	50 - 100	11,4
Wasserglas USÁ	1390-1400	28,4-29,6	8,5-9,3	36,9-38,9	3,20-3,40	3,30-3,40	~ 200	11,2
58/60	1690-1710	36,0-37,0	17,8-18,4	53,8-55,4	2,06-2,12	2,06-2,12	~ 60000	12,2

Alle Wasserglaslösungen reagieren stark alkalisch ($\text{pH} > 10,6$). Verdünnung erniedrigt den pH-Wert, der z. B. bei Verdünnung von 37/40-Glas zu einer 1 Gew.-%igen Lösung von 11,4 auf 10,7 sinkt. Das verbreitetste Produkt in Deutschland ist das flüssige Natronwasserglas 37/40 mit einem Gewichtsverhältnis von 3,35, in den USA das flüssige Natronwasserglas mit einem Gewichtsverhältnis von 3,25.

2.2.2 Natriumsilikate mit $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \leq 1$

Bei diesen Produkten wird in wasserfreie und kristallwasserhaltige Festgläser unterschiedenen. Wasserfreies Natriummetasilikat, Na_2SiO_3 , als dem einzigen, technisch wichtigen Vertreter dieser Gruppe, wird aus Sand und Soda im Molverhältnis 1:1 hergestellt. Natriummetasilicat ist eine gut kristallisierende, in Wasser gut lösliche Substanz.

Im System $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \leq 1$ existieren auch technisch wichtige kristallwasserhaltige Natriumsilikate, nämlich Hydrate des sauren Metasilikats, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit $x = 4, 5, 7, 8$. Verwendet werden in Deutschland das Produkt mit 4 und 8 Kristallwassern.

Hergestellt werden diese kristallwasserhaltigen Natriumsilikate, indem man entweder Wassergläser mit Natriumhydroxid oder Natriummetasilikat mit Wasser vermischt, auf den geforderten Kristallwassergehalt einstellt und mit Hilfe von Impfkristallen zum Kristallisieren bringt.

3 Herstellungsverfahren

3.1 Allgemeine Grundlagen

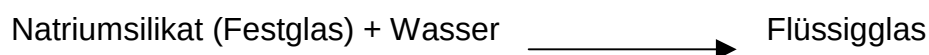
Der prinzipielle Herstellungsprozess für Natriumsilikate wird wie folgt durchgeführt:



Da es sich bei Festgläsern um relativ niedrigpreisige Commodities handelt, lassen die hohen Transportkosten trotz der relativ günstigen Energiekosten in den osteuropäischen Ländern einen Import/Export nur in beschränktem Ausmaß zu.

Kennzeichnend für die Festglasproduktion ist der relativ hohe Energiebedarf, der durch Erdgas oder schweres Heizöl gedeckt wird. Wegen des Schwefelgehaltes des schweren Heizöls (< 1 % S) entstehen bei Einsatz dieses Brennstoffes Emissionen an Schwefeloxiden, die durch nachgeschaltete Abgasreinigungsverfahren gemindert werden können.

Im Vergleich zum Energiebedarf des Schmelzprozesses liegt der Energieeinsatz und die umweltrelevanten Emissionen beim Löseprozess deutlich niedriger. Der energieärmere Verfahrensschritt hin zu Flüssiggläsern wird an deutlich mehr Standorten in Deutschland durchgeführt. Das Festglas wird an diesen Standorten z. B. aus Polen bezogen und in allgemeiner Form durch Zugabe von Wasser in Flüssiggläser umgewandelt:



In den folgenden Abschnitten wird das Gesamtverfahren von den Rohstoffen bis zum Flüssigglas betrachtet. Hierbei wird jedoch unterschieden, ob der Schmelzprozess in einem Drehrohrföfen oder in einem Wannenofen durchgeführt wird, weil sich aufgrund der Ofenwahl unterschiedliche Verfahrensweisen und damit unterschiedliche Rückstandsmengen und Energieverbräuche ergeben.

Als Kieselsäurekomponente wird praktisch nur möglichst reiner, eisenarmer und tonfrei gewaschener Quarzsand, meist in einer Körnung von 0,1 – 0,5 mm, verwendet

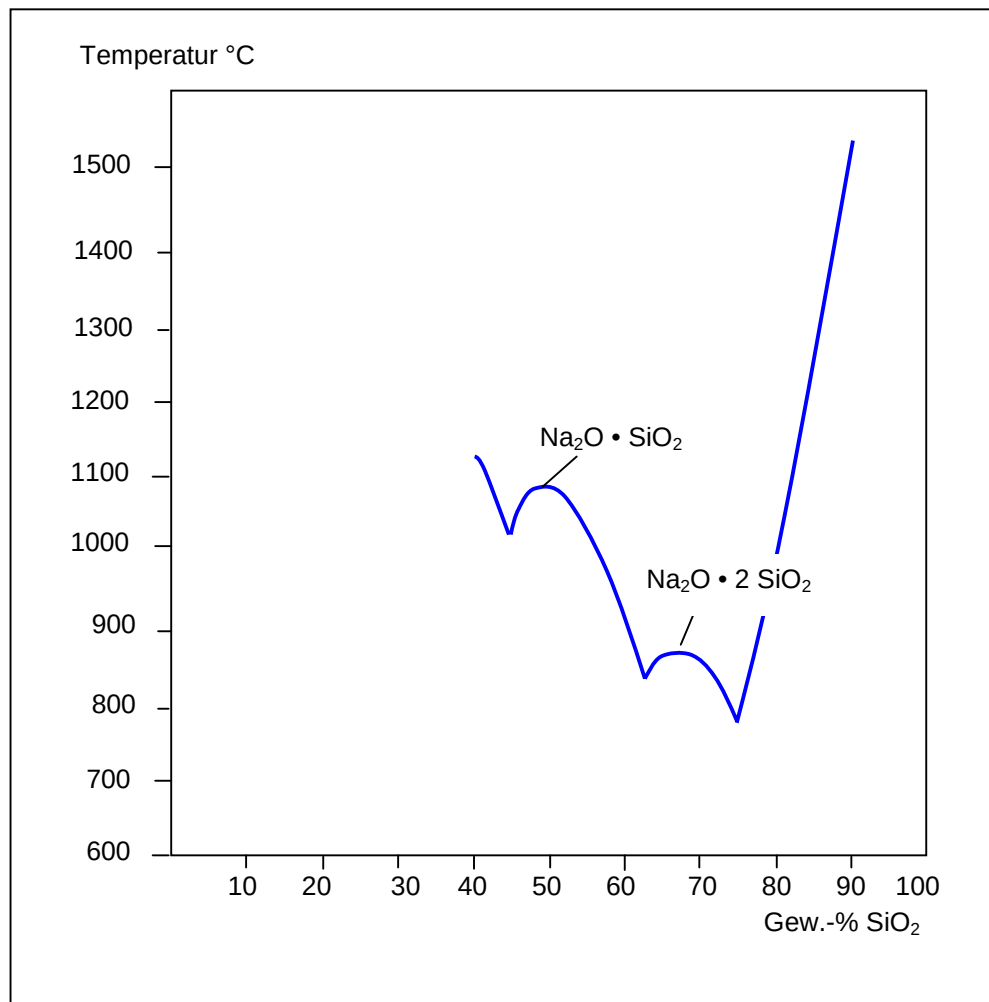


Abbildung 1: Schmelzdiagramm des Systems SiO₂/Na₂O

In der Regel liegt die Reinheit des eingesetzten Sandes bei 99,7 %, der Rest besteht aus Eisen, Kalzium, Aluminium, Magnesium, Kupfer, Titan sowie einigen Spurenelemente. Zur Herstellung besonders reiner Natriumsilikate, vornehmlich für wissenschaftliche Zwecke, wird die hoch disperse, sehr reine Kieselsäure (z. B. Aerosil) empfohlen. Natriumoxid wird in Form ihrer Karbonate oder Hydroxide zugegeben. Je größere Ansprüche an die Reinheit des Endprodukts gestellt werden, desto reiner müssen die Ausgangsprodukte sein.

Weltweit allgemein üblich ist die Herstellung von Natron-Wassergläsern im Wannenofen. Drehrohröfen werden wegen verfahrenstechnischer Nachteile

(niedriger Reinheit des Festglases, relativ hoher Anteil nicht umgesetzten Quarzsandes) nur in speziellen Fällen eingesetzt. Der Anteil von Drehrohröfen an der Gesamtproduktion in Deutschland wird auf $< 15\%$ geschätzt und liegt in der Hand eines Herstellers.

Die erforderlichen Ofentemperaturen werden durch das gewünschte Mischungsverhältnis der Komponenten vorgegeben. **Abbildung 1** zeigt das Schmelzdiagramm des Systems $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ als Funktion des SiO_2 -Gewichtsanteils. **Abbildung 1** verdeutlicht, dass zur Herstellung von Natriumsilikat mit einem Molverhältnis > 3 Temperaturen über $1.300\text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich sind. Bei diesem Diagramm ist jedoch zu beachten, dass es unter idealen Bedingungen, d.h. optimalen Mischungsverhältnissen aufgenommen wurde.

3.2 Natriumsilikat-Herstellung in einem Wannenofen

3.2.1 Verfahrensschema

Das Verfahren, das in Deutschland an fast allen Produktionsstandorten angewendet wird, arbeitet unter Anwendung von Wannenöfen zum Schmelzen der Einsatzstoffe, dessen Grundprinzip **Abbildung 2** verdeutlicht.

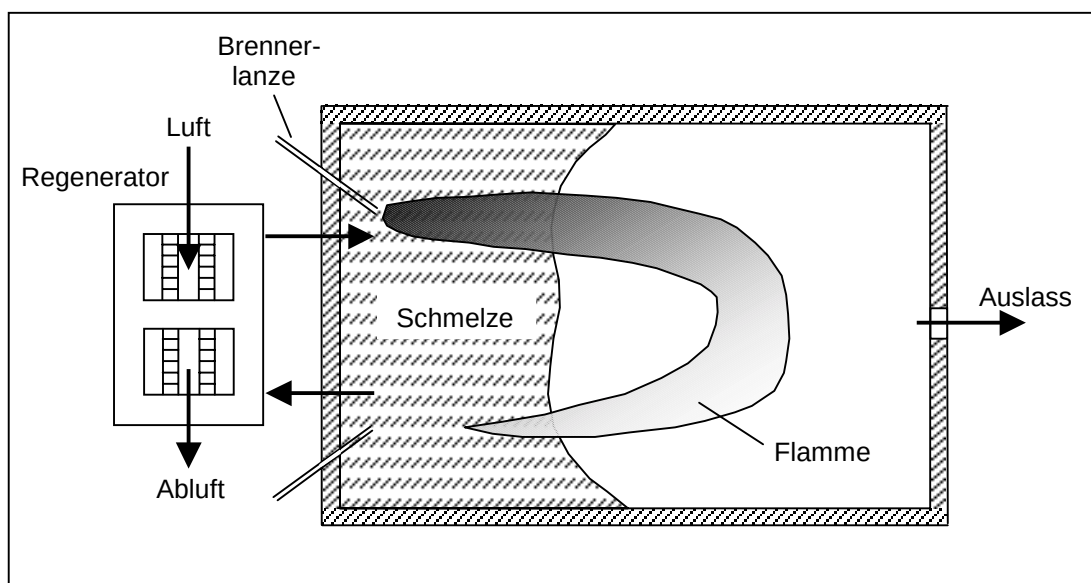


Abbildung 2: Schema eines Wannenofens

Bei dieser Bauart wird das Gemisch aus Soda und Sand in eine Wanne dosiert. Die Wärme wird von oben durch einen Brenner (betrieben mit Erdgas und/oder Heizöl) in das Gemisch eingetragen. Aufgrund der Abgasströmung bildet die Flamme ein U über die Schmelze aus.

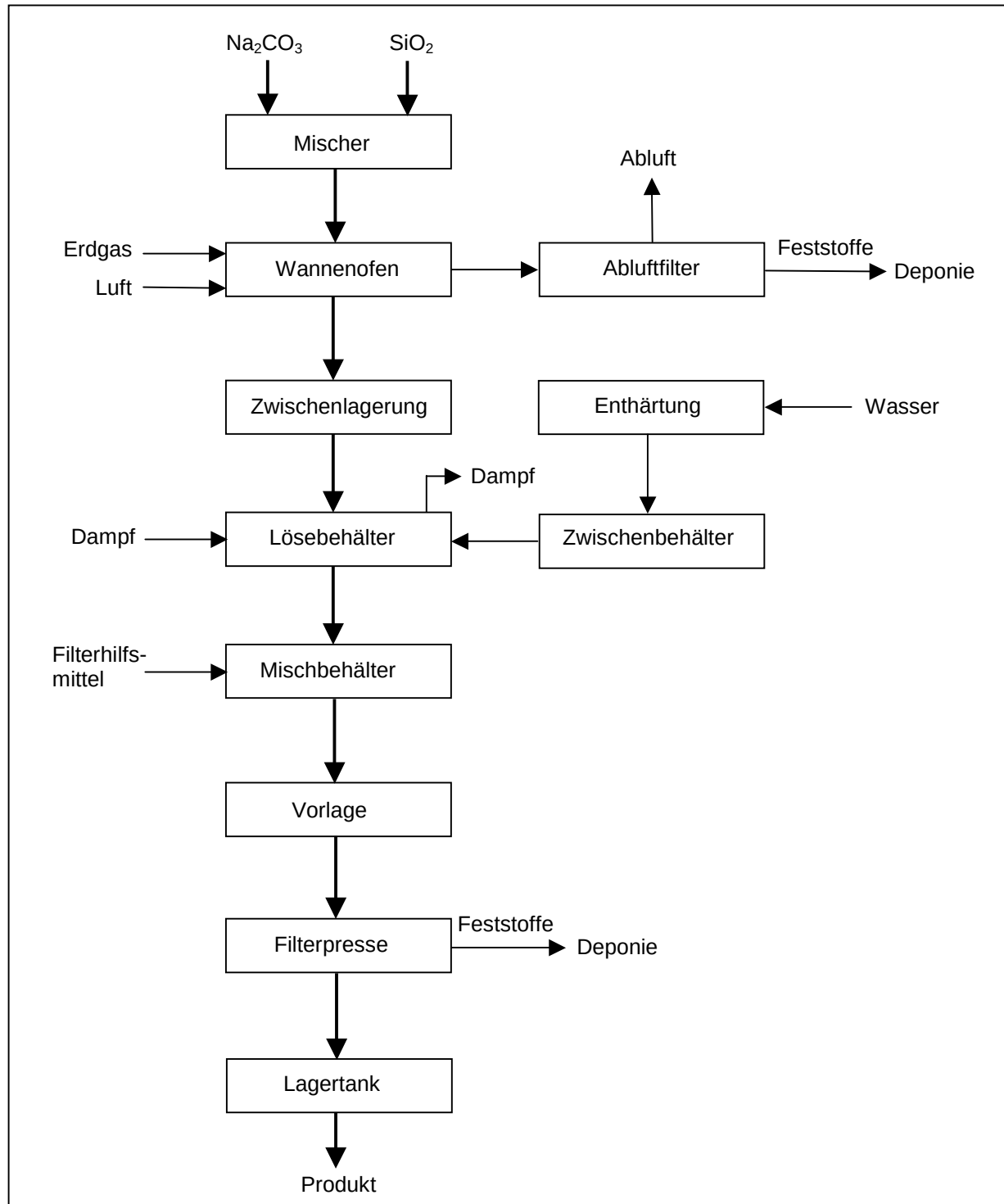


Abbildung 3: Schema der Herstellung von Natriumsilikat unter Einbeziehung von Wannenofen, Lösestation und Filtration

Der wesentliche Unterschied zum Drehrohrofen besteht darin, dass der Transport der Schmelze hin zum Austrag allein durch die Dichtedifferenz zwischen Schüttung und Schmelze realisiert wird. Eine von Aussen aufgezwungene Durchmischung erfolgt nicht, was zur Folge hat, dass die Aufenthaltszeit in einem Wannenofen in der Regel mit 12 – 18 Stunden, in Einzelfällen bis 36 Stunden, höher liegt als beim Drehrohrofen. Die Schmelztemperatur wird zwischen 1.300 – 1.400 °C eingestellt. Aufgrund der langen Verweilzeit sowie der höheren Schmelztemperatur werden die Einsatzstoffe vollständiger geschmolzen als beim Drehrohrofen. Dies hat zur Folge, dass im Vergleich zum Drehrohrofen geringere Mengen unaufgeschlossener Sandpartikel im Festglas enthalten sind. Das gesamte Verfahrensschema zeigt die **Abbildung 3**.

Die Einsatzstoffe gelangen über ein Mischersystem in den Wannenofen und werden dort geschmolzen. Die Abluft wird über Filter trocken entstaubt und in die Atmosphäre abgegeben. Bei einer Anlage ist ein Gewebefilter mit vorgeschalteter Sorptionsstufe zur Verminderung der gasförmigen Emissionen installiert. Emissionsmessungen ergaben Emissionswerte für Staub in diesem Fall unter 1 mg/m³. Der zurückgehaltene Staub wird in den Prozess zurückgeführt.

Die den Ofen verlassene Schmelze wird in Formwalzen gegossen und erstarrt sehr schnell. Nach einer Zwischenlagerung wird das Festglas in Lösebehälter gegeben und mit Wasser und Dampf versetzt. Das Flüssigglas wird unter Zusatz von Filterhilfsmitteln gefiltert und anschließend in Lagertanks gepumpt. Der Filterkuchen wird ebenfalls in den Prozess zurückgeführt.

3.2.2 Energiebedarf

Alternativ zur Wärmerückgewinnung in einem Rekuperator wird die Vorwärmung der erforderlichen Verbrennungsluft, wie **Abbildung 4** verdeutlicht, durch wechselseitige Nutzung mehrerer Rauchgaszüge erreicht. Hierbei wird das heiße Rauchgas über einen gemauerten Zug abgeleitet, wobei sich das Mauerwerk erwärmt. Nach einer gewissen Zeit wird das Rauchgas über einen anderen Zug abgeleitet. Der erwärmte Zug wird anschließend von der noch kalten Verbrennungsluft durchströmt und diese wird dabei erwärmt. Durch regelmäßiges Umschalten der Züge wird ein quasi kontinuierlicher Betrieb erreicht. Beim Wannenofen ist eine Gegenstromführung von Einsatzstoffen und Abgas nicht möglich.

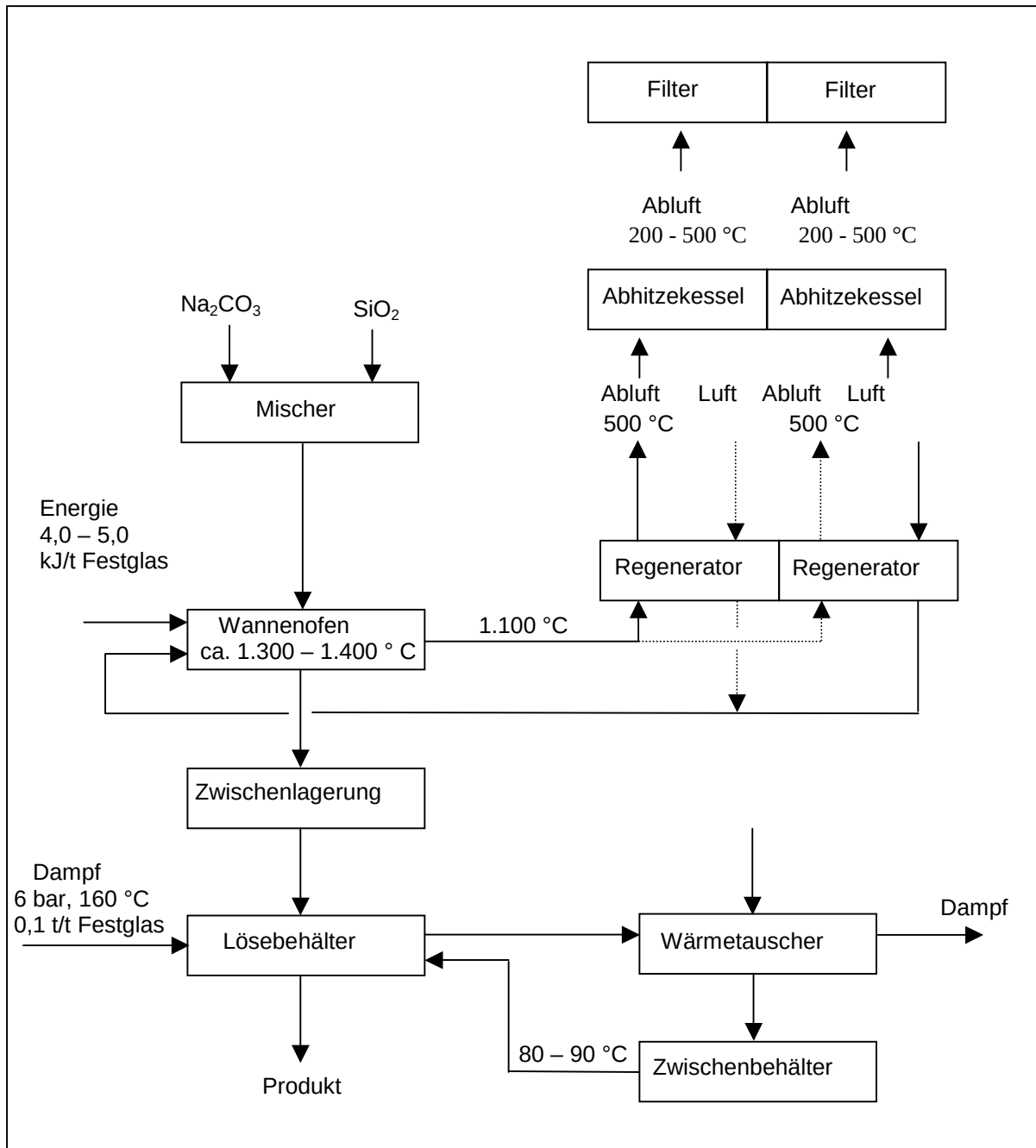


Abbildung 4: Wärmerückgewinnungssystem durch Regeneratoren

Bei näherungsweisen gleichen Molverhältnissen (3,3 bis 3,45) liegt der spezifische Energieverbrauch auf gleichem oder leicht höherem Niveau wie beim Drehrohrföfen. Unter Berücksichtigung der Möglichkeiten für sekundäre Energieerzeugung über einen Abhitzekeessel kann bei einem Schmelzwannenprozess bezüglich der Gesamtenergiebilanz ein ähnliches Niveau erreicht werden, wie beim Drehrohrprozess. Der spezifische Energiebedarf zum Lösen des Festglases liegt analog dem Drehrohrprozess bei max. $0,1 \text{ t Dampf/t Flüssigglass}$.

3.2.3 Schadstoffemissionen

In **Abbildung 5** sind die verschiedenen Emissionspfade mit den wesentlichen Belastungen zusammenfassend dargestellt:

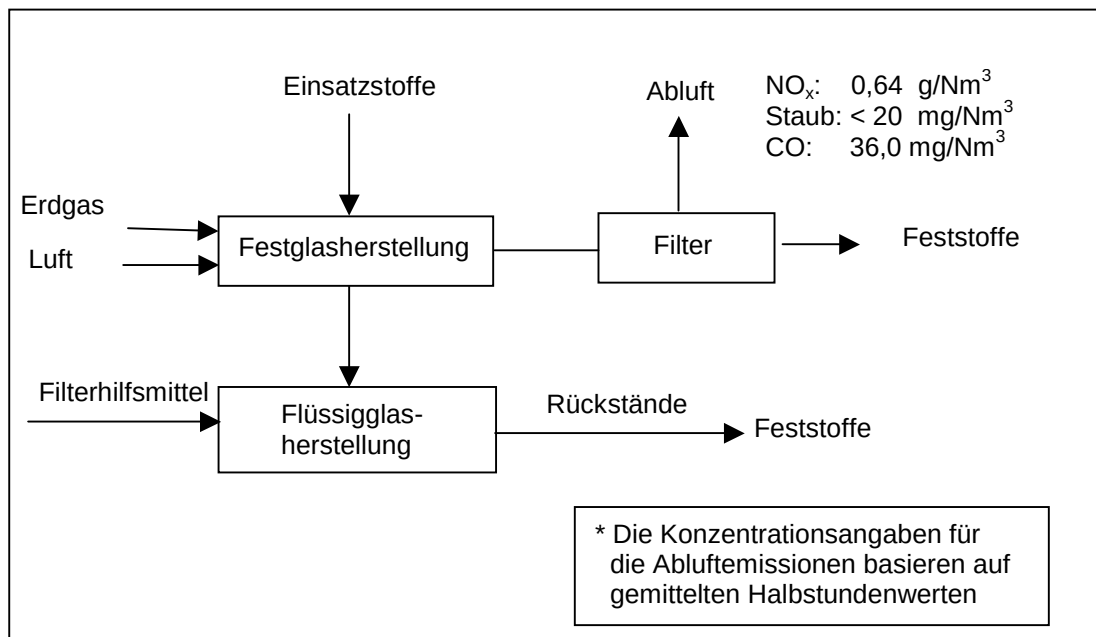


Abbildung 5: Schadstoffemissionen der Natriumsilikat-Herstellung in einem Wannenofen

3.2.3.1 Abluftemissionen

In der **Tabelle 4** sind die Abgaskonzentrationen des untersuchten Betriebes zusammengestellt. Die Ergebnisse der Messungen werden als Masse der emittierten Komponenten bezogen auf das Volumen im Normzustand (273 K, 1.013 hPa) und nach Abzug des Wasserdampfanteils in mg/m^3 bzw. g/m^3 angegeben. Die erhaltenen Messergebnisse werden auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 8 % bezogen.

Die Emissionen an Schwefeldioxid sind stark vom eingesetzten Brennstoff abhängig. Bei Einsatz von Erdgas sind die Emissionen sehr niedrig. Bei Einsatz von schwerem Heizöl (< 1% S) sollten die Emissionen durch Einsatz sekundärer Reinigungsverfahren gemindert werden.

Tabelle 4: Abgaszusammensetzung eines Standortes zur Herstellung von Natriumsilikat

Parameter		Max. durchschnittliche Halbstunden - Messwert
Kohlenmonoxid	mg/m ³	36,0
Stickstoffoxide	g/m ³	0,64
Schwefeloxide (anhängig vom Brennstoff)	g/m ³	0,1
staubförmige Emissionen	mg/m ³	< 20
gasförmige anorganische Chlorverbindungen, ang. als Chlorwasserstoff	mg/m ³	2,0
Fluor und seine dampf- oder gasförmigen Fluorverbindungen, ang. als Fluorwasserstoff	mg/m ³	0,4

Tabelle 5: Abgaskonzentrationen bei einem Produktionsstandort unter Anwendung des Wannenofenverfahrens und Einsatz von Schweröl.

Parameter	Konzentrationen (gemittelte Halbstundenmittelwerte)
Staub	0,14 mg/Nm ³
Stickoxide	406 mg/Nm ³
Kohlenmonoxid	< 4 mg/Nm ³ (höchster festgestellter Halbstundenmittelwert), in der Regel unter der Nachweisgrenze
Schwefeldioxid	364 mg/Nm ³
Chlorwasserstoff	3,8 mg/Nm ³
Fluorwasserstoff	1,07 mg/Nm ³

Bezogen auf trockenes Abgas im Normzustand, Sauerstoffgehalt 8 Vol.- %

Der Unterschied zwischen Drehrohrofen und Wannenofen liegt vor allem in der NO_x-Konzentration im Abgas. Weil die Temperatur im Wannenofen höher liegt als im Drehrohrofen wird mehr Stickstoff aus der Luft zu NO_x umgewandelt.

3.2.3.2 Abwasser

Weil in dem dargestellten Fall der Filterkuchen bzw. Teile des Filterkuchens nicht rezirkuliert wird, ist eine Wäsche nicht erforderlich. Das Gesamtverfahren ist abwasserfrei.

3.2.3.3 Reststoffe

Üblicherweise sind die anfallenden Reststoffe vernachlässigbar. Als Filtrierhilfsmittel werden ca. 0,3 bis 0,4 kg/t Flüssigglas zugesetzt.

3.3 Natriumsilikat-Herstellung in einem Drehrohrofen

3.3.1 Verfahrensschema

Die Verfahren zur Herstellung von Natriumsilikat bzw. Wasserglas unterscheiden sich im Wesentlichen durch :

- die Wahl des Schmelzofens,
- die Art der Wärmerückgewinnung und durch
- die Produktreinigung (Flüssigglas).

Das Verfahrensschema der einzigen in Deutschland ansässigen Produktionsstätte, die dieses Verfahren einsetzt und in der Natriumsilikat mit einem Molverhältnis von 3,45 hergestellt wird, ist in **Abbildung 6** schematisch dargestellt. Aus zwei Bunkern werden Sand und Soda über Austragsschnecken in einen Mischer gefördert. In dem untersuchten Betrieb hat der Sand eine Feuchtigkeit von 5 – 6 %. Um das Mischungsverhältnis sicher einzuhalten, wird die Feuchtigkeit kontinuierlich gemessen und danach das Mischungsverhältnis eingestellt. Geringe Abweichungen vom Molverhältnis können erhebliche Abweichungen von der gewünschten Produktqualität verursachen.

Anschließend wird das Gemisch in einen Drehrohrofen gefördert und bei Temperaturen von 1.100 - 1.200 °C aufgeschmolzen. Der Wärmeeintrag erfolgt mit Hilfe

eines Erdgasbrenners im Gegenstrom zur Gemischaufgabe. Die Verweilzeit des Gemisches im Ofen beträgt ca. 5 Stunden. Durch die Rotation wird das Gemisch bzw. die Schmelze langsam zum tiefsten Punkt des Ofens gefördert, wo es durch Öffnungen in der Ofenwand als zähe Masse den Ofen verlässt und direkt auf ein Förderband gelangt. Das Prinzip des Drehrohrofens ist in der **Abbildung 7** dargestellt.

Die Erstarrung des Materials erfolgt sehr schnell. Schon nach kurzer Zeit auf dem Förderband wird die Schmelze glasartig. Anschließend wird das noch plastische Material mit Hilfe einer über dem Band angeordneten Trommel verformt. Auf diese Weise entsteht das sogenannte Fest- bzw. Stückenglas.

In dem untersuchten Betrieb gelangt das Festglas anschließend über eine Zwischenlagerung in Autoklaven, in denen es in Wasser gelöst wird. Die Behälter werden zunächst mit dem Glas gefüllt. Anschließend wird enthärtetes Wasser dazu gegeben. Nach Verschließen wird der Behälter in Rotation versetzt. Während der Rotation wird er mit Dampf (160 °C, 8 bar) beaufschlagt. Nach Abschluß des Löseprozesses wird das flüssige Produkt in einen Mischbehälter abgelassen, wo es mit Filterhilfsmittel, wie z. B. Kieselgur oder Perlit, versetzt wird. Mit Hilfe dieser Zusatzstoffe werden Verunreinigungen aus dem Produkt in einer Membranfilterpresse entfernt. Das verkaufsfähige wasserklare Produkt mit einem Feststoffgehalt von ca. 36 % wird anschließend in Lagertanks gespeichert. Der Filterkuchen besteht zum Teil aus nicht gelöstem Sand, ggf. Spuren von Eisenoxid, Kalzium, Aluminium etc. sowie Filterhilfsmittel und geringe Mengen an Staubpartikel aus der Abgaswäsche.

Der Filterkuchen wird einer Wäsche unterzogen, um das Wasserglas auszuspülen. Damit wird eine zu starke Verfestigung vermieden, die eine Wiederverwertung erschweren würde. Der Filterkuchen wird zu 80 % rezirkuliert und zusammen mit Sand und Soda aufgeschmolzen. 20 % der Filterkuchenmenge wird aus dem Kreislauf ausgeschleust und z. B. in der Baustoffindustrie verwertet. Das ausgewaschene Wasserglas wird zum Vorlagebehälter zurückgeführt und erneut filtriert. Ein Teil wird als Abwasser abgegeben.

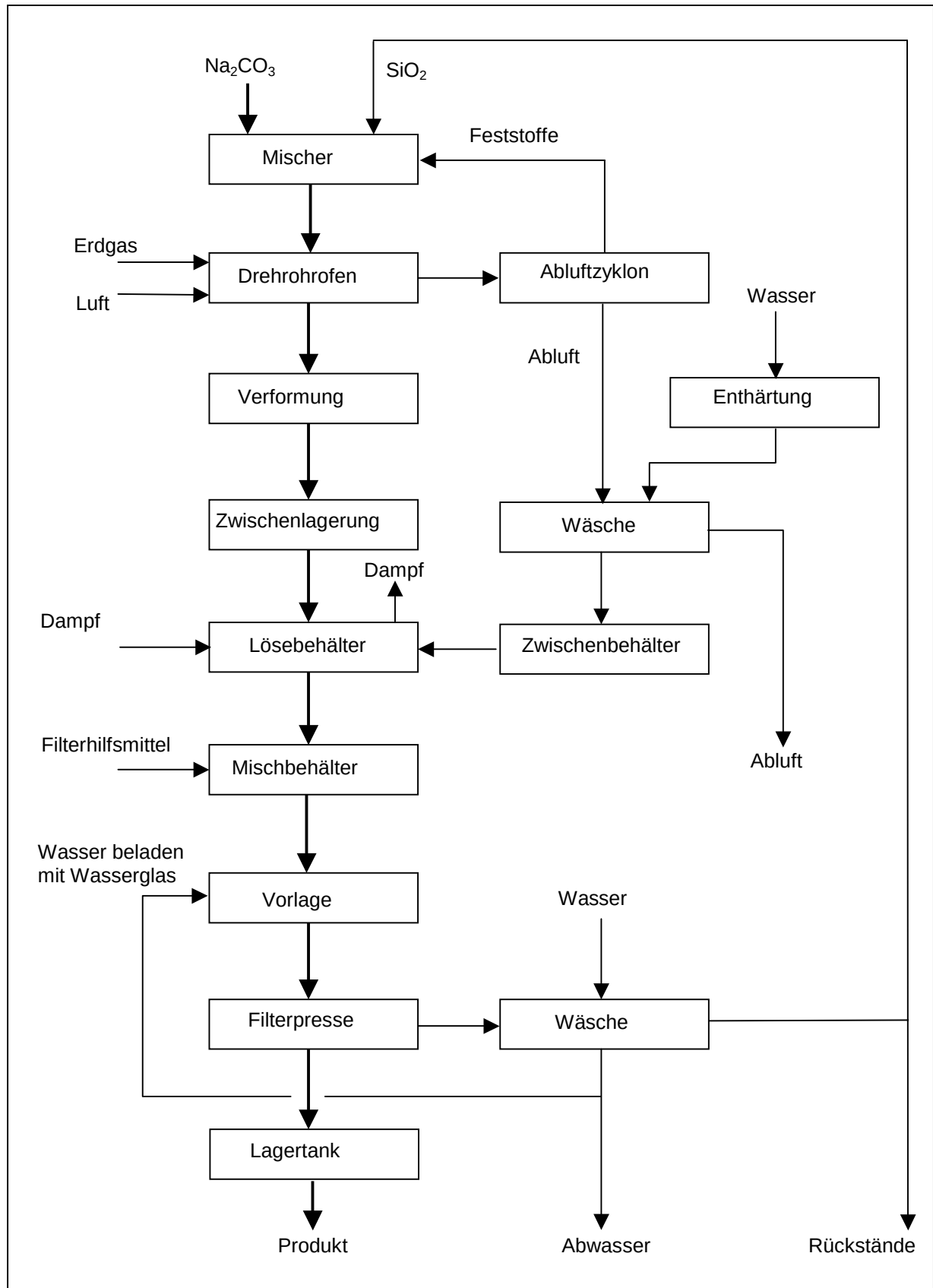


Abbildung 6: Schema der Herstellung von Natriumsilikat unter Einbeziehung von Drehrohröfen, Lösestation und Filtration

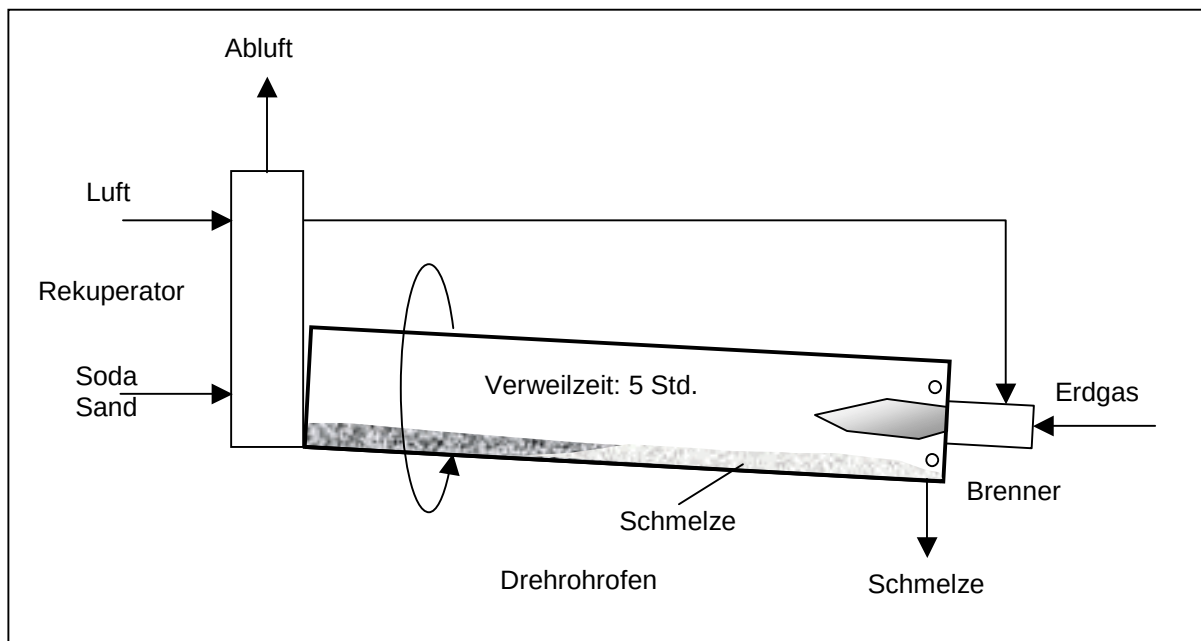


Abbildung 7: Prinzip des Drehrohrföfens

3.3.2 Energiebedarf

3.3.2.1 Energiebedarf der Festglasherstellung

Die Energiekosten werden maßgeblich durch die Höhe des Energiebedarfs bestimmt. Der Energiebedarf zur Herstellung von Natriumsilikat-Gläsern hängt u.a. stark von folgenden Faktoren ab:

1. Art und Wirkungsgrad der Wärmerückgewinnung
2. Verweilzeit im Reaktor

In **Abbildung 8** ist das System der Wärmerückgewinnung in dem untersuchten Betrieb mit den daraus folgenden spezifischen Energieverbräuchen dargestellt.

Gegenstromprinzip: Zur optimalen Wärmerückgewinnung heißt die heiße Abluft das Eingangsgemisch so weit wie möglich auf. Dazu werden Sand und Soda im Gegenstrom zur Abgasführung bei gleichzeitiger Rotation des Ofens geführt, wodurch das Material optimal aufgeheizt wird.

wird. Gleichzeitig wird Außenluft auf 350 – 400 °C aufgewärmt und gelangt anschließend zur Brennfackel.

Verweilzeit Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Verweilzeit der Eingangsstoffe im Reaktor. In dem vorgestellten Betrieb liegt die mittlere Verweilzeit des Gemisches bei ca. 5 Stunden. Zu beachten ist in diesem Zusammenhang, dass die Fließgeschwindigkeit des Gemisches u.a. von der Rotationsgeschwindigkeit des Ofen abhängt und auf diese Weise von Außen beeinflussbar ist.

Zusammengefasst bewirken diese Faktoren, dass der spezifische Erdgasbedarf ca. 120 Nm³/t Festglas beträgt (1 Nm³ Erdgas = 33 000 kJ).

3.3.2.2 Energiebedarf der Flüssigglasherstellung

Neben dem Energiebedarf zum Schmelzen der Eingangsstoffe wird zum Lösen des Festglases Dampf benötigt. Im dargestellten Fall wird Dampf mit 8 bar und 160 °C eingesetzt. Der spezifische Dampfbedarf liegt bei 0,1 t/t Flüssigglas. Welche Dampfqualität eingesetzt wird, hängt von der Lösegeschwindigkeit ab.

3.3.3. Schadstoffemissionen

Schadstoffe können grundsätzlich auf den Wegen Abwasser, Abluft und Abfall den Herstellungsprozess verlassen. Die einzelnen Emissionspfade mit ihren jeweiligen Schadstoffbeladungen sind in **Abbildung 9** zusammenfassend dargestellt und werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

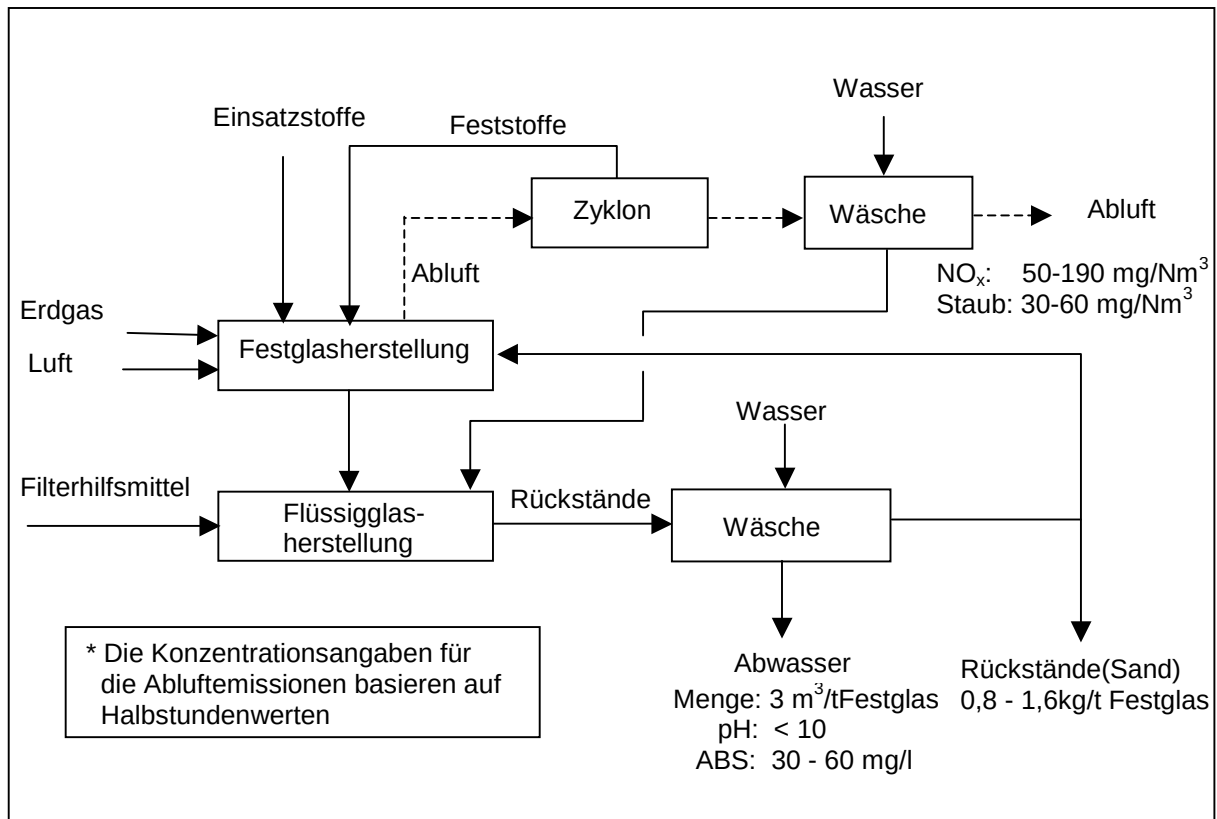


Abbildung 9: Schadstoffemissionen der Herstellung von Natriumsilikat unter Einbeziehung von Drehrohröfen, Lösestation und Filtration

3.3.3.1 Abluftemissionen

Die Zusammensetzung des Abgases hängt von der chemischen Reaktion sowie von den Verbrennungsbedingungen ab. Wie die Gleichungen 1 und 2 verdeutlichen, entsteht bei der Reaktion von Soda und Siliciumoxid Kohlendioxid (CO₂). Darüber hinaus entsteht CO₂ durch die Verbrennung von Erdgas mit Luft.

In **Tabelle 6** sind die spezifischen Emissionsfrachten und Konzentrationen zusammengestellt. Die Ergebnisse sind auf das Volumen im Normzustand (273 K, 1.013 hPa) und nach Abzug des Wasserdampfanteils in mg/m³ bzw. g/m³ angegeben. Die erhaltenen Messergebnisse werden auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 8 % bezogen.

Tabelle 6: Abgasfrachten und Konzentrationen

Parameter	spezif. Fracht pro Tonne Festglas	Konzentration
Kohlendioxid aus Erdgasverbrennung aus Reaktion	238 kg 165 kg	
Stickoxide	0,075 – 0,32 kg	< 200 mg/Nm ³
Staub	45 – 85 g	< 50 mg/Nm ³

* Bei den Abluftkonzentrationen handelt es um Halbstundenwerte

3.3.3.2 Abwasser

Der Anfall von Abwasser ist ähnlich wie der Reststoffanfall abhängig von der Notwendigkeit einer Filtrierung des Flüssigglases. Ob dies erforderlich ist, hängt von den Produkthanforderungen ab. Es kann für die Zukunft erwartet werden, dass durch steigende Qualitätsanforderungen eine Filtrierung obligatorisch wird.

Abwasser fällt neben der Enthärtung im dargestellten Fall nur aus der Wäsche des Filterkuchens an. Es ist alkalisch bei einem pH-Wert von ≤ 10 . Die Konzentration der absetzbaren Stoffe schwankt zwischen 30 – 60 mg/l. Organische Bestandteile sowie Schwermetalle sind nicht bzw. nur in Spuren im Abwasser. Die Abwassermenge liegt für den untersuchten Fall bei 0 und 3 m³/t Festglas.

3.3.3.3 Reststoffe

Im Drehrohrföfen wird der eingesetzte Sand nicht vollständig mit Soda umgesetzt. Die nicht umgesetzte SiO₂-Menge beträgt ca. 1 % pro Tonne Festglas. Einträge aus der Abgaswäsche sind von untergeordneter Bedeutung. Die Reststoffe werden durch die Filtrierung des Flüssigglases aus dem Produkt ausgeschleust. Hierzu wird pro Tonne Flüssigglas eine Filterhilfsmittelmenge von ½ bis 1 kg eingesetzt.

Im dargestellten Fall wird eine Reststoffmenge ca. 0,8 – 1,6 kg/t Festglas aus dem Produktionsprozess ausgeschleust. Dies entspricht ca. 20 % der insgesamt anfallenden Filterkuchenmenge.