

**Ilse SCHINDLER  
Christoph RONNER**

## **Reports**

**R-152**

**STAND DER TECHNIK**

**BEI DER GLASHERSTELLUNG**

Wien, 1999

**Autoren**

Ilse Schindler  
Christoph Ronner

**Projektmitarbeiter**

Josef Stubenvoll (TBU, Technisches Büro für Umwelttechnik)

**Impressum**

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien

Druck: Riegelnik

© Umweltbundesamt, Wien, 1999  
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)  
ISBN 3-85457-486-X

## ZUSAMMENFASSUNG

Glas ist ein großtechnisch hergestelltes Massenprodukt, das aufgrund seiner Eigenschaften in vielen Bereichen eingesetzt wird. Es handelt sich dabei um einen nichtkristallinen (amorph), spröden anorganischen Werkstoff, ohne definierten Schmelzpunkt. Glas besitzt eine flüssigkeitsähnliche Struktur und geht bei stetiger Erwärmung ohne sprunghafte Änderung seiner Eigenschaften in einen weichen und schließlich flüssigen Zustand über.

Der technisch wichtigste Glasbildner ist Siliciumdioxid, das in der Natur annähernd rein als Quarz bzw. Quarzsand vorkommt. Wegen des hohen Schmelzpunktes von Quarz (1700°C) wird der Glasschmelzsand mit den Schmelzpunkt erniedrigenden Flußmittel versetzt (z.B. Soda, Pottasche, Glaubersalz). Als Stabilisatoren für das Glas werden v.a. Erdalkalimetalle in Form von Kalkstein, Dolomit oder Basalt zugesetzt. Glasmacherseifen wie Braunstein, Ceroxid oder Salpeter dienen als „Entfärbungsmittel“ für das Glas und werden je nach Bedarf der Schmelze zugesetzt.

Die Hauptbestandteile der Gemenge der meisten industriell hergestellten Flach- und Hohlgläser sind Quarzsand, Soda und Kalk (Kalknatron-Glas); wird statt Soda Pottasche verwendet, erhält man Kali-Glas. Weitere Glasarten sind Borosilikatglas und Bleiglas. Die erwähnten Glasarten machen 95 % der gesamten Glasproduktion aus.

Größere Mengen von Glas werden in kontinuierlich arbeitenden, aus feuerfesten keramischen Steinen aufgemauerten Schmelzwannen geschmolzen. Diese Wannen haben eine Schmelzkapazität von 1 bis 600 Tonnen Glas pro Tag und werden mit Gas, Erdöl und/oder elektrisch beheizt. Am einen Ende („Doghhouse“) wird das Gemenge aufgegeben und am anderen das geschmolzene Glas kontinuierlich abgezogen. Die heißen Abgase werden zur Vorwärmung der Verbrennungsluft über einen Wärmetauscher (regenerativ oder rekuperativ) geführt.

Emissionen entstehen bei der Glasherstellung bzw. beim Schmelzvorgang (Luftschadstoffe, Kühlwasser) und bei der Glasverarbeitung (Abschlammwasser, Luftemissionen). Beim Erhitzen des Gemenges entstehen Staub und gasförmige Emissionen sowohl durch die Verfeuerung von Brennstoff als auch durch die Zersetzung der Rohstoffe während des Schmelzens. Die wichtigsten gasförmigen Emissionen sind: Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Stickoxide, Salzsäure und Flußsäure. Die SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionsgrenzwerte für Glasschmelzöfen für verschiedene europäische Länder sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tab. 1: SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionsgrenzwerte für Glasschmelzöfen für einige europäische Länder.

Staat	SO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]
Österreich	500	500 – 1500
Deutschland	200 - 1800	500 – 1600
Niederlande	400	1200 – 2500
Italien	1100 - 1800	1200 – 3500
Belgien	500	500
Luxemburg	500	500
Schweiz	500	2,5 – 6,5 kg/t
United Kingdom	750 - 1750	2700

Ein wichtiges Anliegen dieser Studie über Emissionen bei der Glaserstellung ist das Aufzeigen von Minderungspotentialen bei Luftschadstoffen, insbesondere Stickoxiden. Primäre und sekundäre Maßnahmen zur Minderung von Stickoxidemissionen bei der Glaserstellung sollen bezüglich Effizienz und Kosten verglichen werden.

### **Luftemissionen:**

#### **Staub:**

Staub besteht überwiegend aus Verdampfungsprodukten die im kühleren Teil des Ofens zu Carbonaten und Sulfaten kondensieren. Staub kann unter Verwendung von Elektro- oder Gewebefiltern oder durch Naßabscheidung aus den Abgasen entfernt werden.

#### **SO<sub>2</sub>:**

Die Menge des während der Glaserstellung emittierten SO<sub>2</sub> ist abhängig vom Schwefelgehalt des verwendeten Brennstoffes, dem Schwefelgehalt des eingeschmolzenen Gemenges und dem Schwefel-Aufnahmevermögen des Glases. Bei Verwendung von Rohstoffen mit geringem Schwefelgehalt können die Emissionen von SO<sub>2</sub> gering gehalten werden. Sekundärseitig können Schwefeldioxyde mit einer kombinierten Abgasreinigungsanlage entfernt werden. Diese Anlage besteht aus einer Sorptionsstufe (trocken oder quasi-trocken) und einer Filteranlage (Gewebe- oder Elektrofilter). Mit den Schwefeldioxyden werden Staub, HF und HCl aus den Abgas entfernt.

#### **HCl und HF:**

Emissionen von HCl oder HF entstehen durch mit Chlorid oder Fluorid verunreinigte Rohstoffe. Beide Gase werden in einer kombinierten Abgasreinigungsanlage durch Absorption und anschließende Entstaubung abgeschieden.

#### **Schwermetalle:**

Der Gehalt von Schwermetallen und Spurenelementen in den staubförmigen Abgasen hängt von der Art des verwendeten Brennstoffes, der Glasart und dem Einsatz an Rücklaufscherben ab. Vanadium und Nickel stammen zumeist aus der Heizölflasche. Chromoxid wird bei Grünglas zum Färben verwendet. Selen und Arsen wird zur Entfärbung verwendet und verdampft zu 90 % bei Temperaturen über 80°C. Blei und Cadmium können über Metall- oder Kunststoffverunreinigungen sowie Emailfarbreste in die Glasschmelze eingeschleppt werden. Blei, Arsen oder Antimon werden in der Produktion von Bleikristallglas eingesetzt. Barium wird in der TV-Glaserzeugung eingesetzt.

#### **NO<sub>x</sub>:**

Emissionen von Stickoxiden entstehen hauptsächlich durch thermische NO<sub>x</sub>-Bildung in der Flamme. Daher ist die Menge der NO<sub>x</sub>-Emissionen vor allem abhängig von der Betriebsweise des Ofens. Einflußgrößen sind die Flammentemperatur, der Sauerstoffgehalt in der Reaktionszone und die Verweilzeit bei hoher Temperatur. Durch geeignete Primärmaßnahmen, die die Betriebsweise der Schmelzwanne betreffen, kann die NO<sub>x</sub>-Bildung verringert werden. Nach bisherigen Erfahrungen sind NO<sub>x</sub>-Konzentrationen von 700-800 mg/Nm<sup>3</sup> durch primäre Maßnahmen erreichbar [Kircher, 1998].

Primärmaßnahmen zur NO<sub>x</sub>-Minderung:

- Reduzierung des Luftüberschusses
- Luftstufung
- Brennstoffstufung
- Abgas Rezirkulation
- Geregelt NO<sub>x</sub>-arme Brenner
- LoNO<sub>x</sub><sup>®</sup> und FlexMelter<sup>®</sup>
- Oxy-Fuel-Technik
- Elektrische Glasschmelze
- Lambda-Regelung
- Optimierung der Ofenraum- und Brennergeometrie
- Reduzierung der Luftvorwärmtemperatur

Tab. 2: Übersicht über NO<sub>x</sub>-Minderungstechnologien

Gruppe	Erreichbare NO <sub>x</sub> -Minderungsraten	NO <sub>x</sub> -Minderungstechnologie	Status
1	bis zu 30 %	Kontrollierte Verbrennung	eingesetzt
		Geregelte Brenner	eingesetzt
2	bis zu 50 %	Luftstufung	eingesetzt, wird nicht mehr eingebaut
		OEAS	Pilotanlagen
		SNCR	eingesetzt
3	bis zu 75 %	LoNO <sub>x</sub> <sup>®</sup> -melter	eingesetzt
		Brennstoffstufung	eingesetzt
		Elektrische Glasschmelze	eingesetzt
4	über 75 %	Pilkington 3R	eingesetzt
		Oxy-Fuel-Technik	eingesetzt
		SCR	eingesetzt
		Vollelektrische Glasschmelze	eingesetzt

Sekundärmaßnahmen zur NO<sub>x</sub>-Minderung:

Alle sekundärseitigen Verfahren zielen auf die Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff und Wasser ab. Das Reduktionsmittel beim SCR- und SNCR-Verfahren ist Ammoniak.

- Verfahren der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR-Verfahren)
- Pilkington 3R-Verfahren
- Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR-Verfahren)

Die größten Minderungsraten und Reingaskonzentrationen von 100-200 mg/Nm<sup>3</sup> können mittels SCR-Verfahren erreicht werden. Bei dieser Technologie werden die Stickoxide bei einer Temperatur von 380 bis 450 °C mit Ammoniak katalytisch zu Stickstoff und Wasser reduziert. Als Katalysator dient Vanadiumpentoxid oder Wolframtrioxid.

### Kostenabschätzung für die SCR-Technologie:

Für die SCR-Technologie wurden die Kosten für unterschiedliche Anlagengrößen anhand der wesentlichen Positionen abgeschätzt. Als Bezugsgröße dient die Abgasmenge. Außerdem wurden die zusätzlichen jährlichen Kosten, die durch den Einbau einer SCR-Anlage verursacht werden, auf die Tonne Behälterglas bezogen.

Tab. 3: Kostenabschätzung für den Einsatz der SCR-Technologie.

Abgasmenge	Nm <sup>3</sup> /h	60.000	30.000	10.000	10.000
geschätzte Tagesproduktion (Behälterglas)	t/d	530	280	100	100
Jahresproduktion (Betriebsdauer: 8760 h)	t/a	193.000	102.000	36.000	36.000
Reduktionsmittel	NH <sub>3</sub>	25 %-ige Lösung	25 %-ige Lösung	25 %-ige Lösung	flüssig
<b>Investkosten</b>	<b>ATS</b>	<b>15.000.000</b>	<b>10.000.000</b>	<b>5.000.000</b>	<b>3.000.000</b>
<b>jährliche Betriebskosten</b>	<b>ATS/a</b>	<b>2.580.000</b>	<b>1.263.000</b>	<b>488.000</b>	<b>1.287.000</b>
<b>beurteilte Gesamtkosten (6 % Zinsen)</b>	<b>ATS/a</b>	<b>4.618.000</b>	<b>2.622.000</b>	<b>1.167.000</b>	<b>1.695.000</b>
<b>Mehrkosten pro Tonne Behälterglas</b>	<b>ATS/t</b>	<b>23,9</b>	<b>25,7</b>	<b>32,4</b>	<b>47,1</b>

Die durchschnittlichen Produktionskosten pro Tonne Glas betragen nach dem Jahresbericht der Österreichischen Glasindustrie (1994):

- Verpackungsglas: 5.500 ATS/t
- Flachglas: 6.700 ATS/t
- Wirtschaftsglas: 34.000 ATS/t

### Handlungsbedarf aus der Sicht des Umweltbundesamtes:

- Für Staub sind Emissionswerte von 15 mg/Nm<sup>3</sup> Stand der Technik und durch Einsatz von Gewebe- oder Elektrofilter erreichbar.
- Bei den Stickoxiden sind Emissionswerte von 100 bis 200 mg/Nm<sup>3</sup> unter Verwendung der SCR-Technologie erreichbar.

## **INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>9</b>
1.1	Ziele der Studie .....	9
1.2	Historische Entwicklung .....	9
1.3	Bedeutung der Glasindustrie als Wirtschaftsfaktor .....	9
1.4	Glasindustrie in Österreich .....	10
<b>2</b>	<b>GLASHERSTELLUNG - PROZESSBESCHREIBUNG</b> .....	<b>11</b>
2.1	Definition von Glas .....	11
2.2	Chemischer Aufbau, Struktur und Eigenschaften .....	11
2.2.1	Chemischer Aufbau und Struktur .....	11
2.2.2	Eigenschaften und Spezifikationen .....	12
2.3	Herstellungsprozeß .....	13
2.3.1	Rohstoffe .....	13
2.3.2	Gemengebereitung .....	13
2.3.3	Glasschmelze .....	13
2.3.4	Glasschmelzöfen .....	14
2.3.4.1	Hafenöfen .....	14
2.3.4.2	Wannenöfen .....	16
2.3.5	Formgebung .....	17
2.3.5.1	Flachglas .....	17
2.3.5.2	Hohlglas .....	17
2.3.5.3	Glaswolle und Glasfasern .....	17
<b>3</b>	<b>SPEZIFISCHE UMWELTAUSWIRKUNGEN - LUFTEMISSIONEN</b> .....	<b>18</b>
3.1	Gemengebereitung .....	18
3.2	Glasschmelze .....	18
3.2.1	Staubemissionen .....	18
3.2.2	Gasförmige Emissionen .....	19
3.3	Formgebung und Endfertigung .....	19
<b>4</b>	<b>MASSNAHMEN ZUR EMISSIONSMINDERUNG</b> .....	<b>20</b>
4.1	Maßnahmen zur Emissionsminderung von Staub .....	20
4.1.1	Primärmaßnahmen .....	20
4.1.2	Sekundärmaßnahmen .....	20
4.1.2.1	Gewebefilter .....	20
4.1.2.2	Elektrofilter .....	21
4.1.2.3	Kosten der Entstaubung .....	21
4.1.2.4	Naßabscheidung .....	22

<b>4.2</b>	<b>Maßnahmen zur Emissionsminderung von SO<sub>2</sub></b> .....	<b>23</b>
4.2.1	Primärmaßnahmen.....	23
4.2.2	Sekundärmaßnahmen.....	24
4.2.2.1	Das quasi-trocken Verfahren.....	25
4.2.2.2	Das trocken arbeitende Verfahren.....	25
<b>4.3</b>	<b>Maßnahmen zur Emissionsminderung von NO<sub>x</sub></b> .....	<b>27</b>
4.3.1	Primärmaßnahmen.....	28
4.3.1.1	Reduzierung des Luftüberschusses.....	28
4.3.1.2	Reduzierung der Luftvorwärmtemperatur.....	29
4.3.1.3	Luftstufung.....	29
4.3.1.4	Brennstoffstufung.....	30
4.3.1.5	Abgas Rezirkulation.....	30
4.3.1.6	Geregelte NO <sub>x</sub> -arme Brenner.....	31
4.3.1.7	LoNO <sub>x</sub> ®- und FlexMelter®.....	31
4.3.1.8	Oxy-Fuel-Technik.....	31
4.3.1.9	Elektrische Glasschmelze.....	32
4.3.1.10	Lambda-Regelung.....	32
4.3.1.11	Optimierung der Ofenraum- und Brennergeometrie.....	32
4.3.1.12	Minimierung des Salpetersinsatzes.....	33
4.3.2	Sekundärmaßnahmen.....	33
4.3.2.1	Verfahren der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR-Verfahren).....	33
4.3.2.2	Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR-Verfahren).....	36
4.3.2.3	Kosten der SCR-Technologie.....	38
4.3.2.4	Das Pilkington 3R-Verfahren.....	42
4.3.2.5	Wanderbettadsorber mit Aktivkoks und/oder Aktivkohle.....	42
<b>4.4</b>	<b>Emissionen von Halogenen</b> .....	<b>43</b>
4.4.1	Fluor.....	43
4.4.2	Chlor.....	43
<b>4.5</b>	<b>Schwermetalle und Spurenelemente</b> .....	<b>44</b>
<b>4.6</b>	<b>Glaserherstellung in Österreich</b> .....	<b>45</b>
<b>5</b>	<b>GESETZLICHE RAHMENBEDINGUNGEN FÜR EMISSIONEN FÜR ANLAGEN ZUR GLASERZEUGUNG</b> .....	<b>47</b>
5.1	Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in Österreich.....	47
5.2	Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in Deutschland.....	49
5.3	Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in der Schweiz.....	50
5.4	Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in Großbritannien...	51
5.5	Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in Italien.....	51
5.6	Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in Frankreich.....	52
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>54</b>



# 1 EINLEITUNG

## 1.1 Ziele der Studie

Ziel der vorliegenden Studie ist es, den internationalen Stand der Technik in der Glasindustrie zu erheben und einen ersten Vergleich mit dem Stand der Technik bei der österreichischen Glasherstellung zu ermöglichen.

Bei der Herstellung von Glas entstehen im wesentlichen Emissionen in die Luft. In der Studie sollen daher Minderungspotentiale bei den Luftschadstoffen, insbesondere Stickoxiden, aufgezeigt werden. Primäre und sekundäre Maßnahmen zur Minderung von Stickoxidemissionen bei der Glasherstellung sollen bezüglich Effizienz und Kosten verglichen werden. Dabei soll das Prinzip der integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IPPC-Richtlinie) berücksichtigt werden. Die Vermeidung und Verringerung von Abwasseremissionen ist im BGBl 185/1993 umfassend geregelt und im Anhang beigefügt.

## 1.2 Historische Entwicklung

Es ist unbekannt, an welchem Ort und zu welcher Zeit Glas erfunden wurde. Historischen Funden und Unterlagen zufolge konnten die Bewohner Mesopotamiens bereits 3000-4000 Jahre v. Chr. Glas herstellen. Ägyptische Glas-Funde aus der Zeit 1560-1350 v. Chr. weisen große Ähnlichkeit mit Hüttenschlacken auf. Es besteht daher die Vermutung, daß die Erfindung des Glasschmelzens eng mit der Entwicklung der Metallverhüttung verbunden war. Den Phöniziern wird die Erfindung der Glasmacherpfeife zugeschrieben, die die Herstellung von Hohlglas bedeutend erleichterte. Um 100 n. Chr. wurde die Glasmacherkunst in Italien bekannt, im Mittelalter waren Byzanz und Venedig Zentren der Glaserkunst.

Wegen der Verwendung von Pottasche als Alkaliquelle blieb der Preis des Glases im Mittelalter hoch, und damit die Verwendung eingeschränkt. Erst als zu Beginn des 19. Jahrhunderts das Le-Blanc-Verfahren die preiswerte Herstellung von Soda ermöglichte wurde Glas zu einem preiswerten Massenprodukt.

## 1.3 Bedeutung der Glasindustrie als Wirtschaftsfaktor

Die Glasindustrie umfaßt folgende Erzeugnisgruppen: Behälter-Glas, Mineralfasern, Gebrauchs-, Spezial- und Flachglas sowie Bleikristall- und Wirtschaftsglas. Kalknatron-Gläser machen dabei über 90 % der gesamten Glasproduktion aus. Die Glas-Bearbeitung und -Veredelung macht ein Drittel am gesamten Produktionswert der Branche aus [CPIV, Draft, 1998].

Im Jahr 1996 produzierte die Glasindustrie in der Europäischen Union 27.161.000 t Glas (inkl. Glaswolle, 1995: 27.047.000 t). Die EU ist der größte Glasproduzent der Welt. Die USA produzierten 1996 etwa 20 Mio. t, während Japan auf knapp über 18 Mio. t kam. Der Wert der Verkäufe betrug in der EU im Jahr 1996 mehr als 25 Mrd. ECU. Die weltweite jährliche Glasproduktion lag 1996 bei ca. 100 Mio. t, was einem Wert von 100 Mrd. ECU entspricht. Zwischen 1995 und 1996 stieg die Glasproduktion um weniger als ein Prozent [CPIV, Draft, 1998].

Den größten Bereich in der Glasindustrie stellt die Behälterglasproduktion dar, welche in der EU 64 % der Gesamtglasproduktion ausmacht. Für eine Produktionsmenge von 17 Mio. t

Behälterglas wurden 7 Mio. t recyceltes Glas verwendet (1996). Die wichtigsten Glasproduzenten sind (in % der Produktionsmenge in Tonnen) [CPIV, Draft, 1998]:

- Deutschland 26 %
- Frankreich 20 %
- Italien 17 %
- Großbritannien 11 %
- Spanien 10 %

Die gesamte Glasproduktion in Deutschland betrug 1995 6.950.000 t, davon 1.620.000 t Flachglas, 4.580.000 t Behälterglas, 100.000 t Kristall- und Wirtschaftsglas und 340.000 t Gebrauchs- und Spezialglas sowie 650.000 t Mineralfasern.

Die Glasindustrie in der EU ist konzentriert auf wenige Unternehmen. Das liegt am kapitalintensiven Produktionsprozeß welcher große Investitionen bzw. ausreichende finanzielle Ressourcen verlangt. Insgesamt sind etwa 900 Glasschmelzöfen mit einer Gesamtschmelzkapazität von 35 Millionen Tonnen pro Jahr im Einsatz. Das ergibt eine durchschnittliche Tagesschmelzkapazität von 110 Tonnen.

In der Glasindustrie waren 1996 EU-weit 228.000 Mitarbeiter beschäftigt (1995: 230.000) [CPIV, Draft, 1998].

Die europäischen Glas-produzierenden Betriebe sind nach Sektoren organisiert und unter dem europäischen Dachverband CPIV vereinigt. Die Sektoren bzw. die Unternehmen werden auf europäischer Ebene von der CPIV gegenüber den europäischen Institutionen vertreten.

#### 1.4 Glasindustrie in Österreich

Nach Angaben des Fachverbandes der Österreichischen Glasindustrie (Jahresbericht 1994) wurden rund 435.000 Tonnen Glas in Österreich produziert (ohne Veredelung), davon 29.000 t Flachglas, 315.000 t Verpackungsglas, 10.000 t Wirtschaftsglas und 8.000 t Beleuchtungsglas sowie kleinere Mengen Glasperlen, Glasschmucksteine und Bijouteriegüter. Im Jahresdurchschnitt waren 7.393 Personen in der österr. Glasindustrie beschäftigt (inkl. Veredelung). Der Produktionswert lag in diesem Jahr bei 8,86 Mrd. ATS.

Im Jahr 1996 stagnierte der Produktionswert auf 10,345 Mrd. Schilling (+ 0,2 %; berechnet nach der neuen EU-Konjunkturstatistik). Der durchschnittliche Beschäftigungsstand lag bei 7.409 Personen. Die Exporte erreichten einen Wert von 7,58 Mrd. ATS, das ist eine Steigerung von 7,9 % gegenüber 1995. Die Importe nahmen um 6,9 % auf einen Wert von 5,98 Mrd. Schilling zu (Jahresbericht 1996).

## 2 GLASHERSTELLUNG - PROZESSBESCHREIBUNG

### 2.1 Definition von Glas

Unter „**Glas**“ versteht man allgemein **Stoffe im amorphen, nichtkristallinen Festzustand**. Physikalisch-Chemisch läßt sich der Glaszustand als eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit bzw. Schmelze auffassen. Glasartige Stoffe können anorganischer, organischer oder gemischt anorgan.-organ. Natur sein; sie werden mit dem Oberbegriff **Vitroide** bezeichnet.

**Glas** im engeren Sinn ist definiert als anorganisches, meist oxidisches Schmelzprodukt, das durch einen Einfriervorgang ohne Auskristallisation der Schmelzphasenkomponenten in den festen Zustand überführt wird.

Die Einteilung der Glasprodukte erfolgt üblicherweise in Flachglas, Hohlglas (Behälterglas und Wirtschaftsglas), Glasfasern und sonstiges Glas (Spezialglas, optische Gläser).

### 2.2 Chemischer Aufbau, Struktur und Eigenschaften

#### 2.2.1 Chemischer Aufbau und Struktur

Glas ist keine definierte chemische Verbindung, sondern ist formal aus einer größeren Zahl von Oxiden zusammengesetzt. **Technisches Glas** besteht aus abgekühlten Schmelzen von Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) und Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Je nach Anforderung an das Produkt werden unterschiedliche Mengen an Bortrioxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Bleioxid ( $\text{PbO}$ ), Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ), Bariumoxid ( $\text{BaO}$ ), Kaliumoxid ( $\text{K}_2\text{O}$ ) und anderen Oxiden zugesetzt. Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung einiger industriell hergestellter Gläser in Gew.% an.

Tab. 1: Beispiele für gängige Zusammensetzungen einiger industriell hergestellter Gläser in Gew.% (Komponenten aus Verunreinigungen sind nicht enthalten) [VDI 2578E, 1997].

Substanz	Floatglas farblos	Behälterglas farblos	Wirtschaftsglas	Bleikristall	Beleuchtungsglas	Chem.-Techn. Glas	opt. Glas
$\text{SiO}_2$	72,6	73,0	74,0	60,0	67,6	80,4	61-70
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,7	1,4	0,18	0,08	5,0	2,27	0,3-3
$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}$	0,22	0,1	0,02	0,02	0,25	0,03	-
$\text{CaO}$	8,6	10,5	5,3	-	9,4	-	3
$\text{PbO}$	-	-	2,8	24,0	-	-	-
$\text{MgO}$	4,1	1,6	-	-	-	-	-
$\text{Na}_2\text{O}$	13,3	12,8	5,0	1,0	13,6	3,8	bis 5
$\text{K}_2\text{O}$	0,31	0,4	12,7	14,9	1,8	0,6	12-18
$\text{B}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	-	12,9	6-20
$\text{BaO}$	-	-	-	-	-	-	bis 10
$\text{SO}_3$	0,17	0,2	-	-	0,2	-	-
F	-	-	-	-	4	-	-

Die Oxide lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Anionenoxide (Netzwerkbildner):  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  (für Spezialgläser),
- Alkalioxide (Flußmittel):  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  (für Spezialgläser),
- Erdalkalioxide (Stabilisatoren):  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Netzwerkbildner** erstarren glasig aus einer Schmelze und veranlassen die übrigen Glasbildner ebenfalls zum glasigen Erstarren. Nach Arbeiten von *Zachariasen* und *Warren* besteht im Glas eine **gewisse Nahordnung der glasbildenden  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder**, die über Sauerstoffbrücken verknüpft sind. Der wichtigste Unterschied zu kristallinen Substanzen besteht darin, daß in **Kristallen** neben der **Nahordnung** auch eine **Fernordnung** vorhanden ist. Die Neigung zur Kristallisation ist im Glas noch vorhanden: „Entglasung“ tritt auf, wenn die Ionen die Möglichkeit haben, sich in ein stabiles Gitter einzuordnen.

Besteht Glas aus mehreren Komponenten, z. B. Kalknatronglas, so lagern sich die Kationen  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  in die Lücken des  $\text{SiO}_4$ -Netzwerkes, spalten die Si-O-Si-Verbindung auf (**Netzwerk-wandler**) und verändern damit die Eigenschaften des Glases.

Die **Alkalioxide** werden als **Flußmittel** zugesetzt, um die Schmelztemperatur zu erniedrigen und damit die Glasherstellung und die Verarbeitung zu erleichtern. Gläser, die aus Anionenoxiden und Alkalioxiden erschmolzen werden, sind **wasserlöslich**. Der Zusatz von **Erdalkalioxiden** führt zu **wasserunlöslichen** Gläsern, daher werden die **Erdalkalioxide** als **Stabilisatoren** bezeichnet. Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wirkt sowohl als Netzwerkbildner als auch als Stabilisator und wird aus diesem Grund in Technischen Gläsern vielfach verwendet.

Oxide gleicher Funktion können weitgehend gegeneinander ausgetauscht werden. Dadurch lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften in einem weiten Bereich variieren und den Anforderungen an technische Gläser anpassen.

## 2.2.2 Eigenschaften und Spezifikationen

Glas ist ein spröder Körper, der stärkere Formänderungen durch Druck, Stoß und Schlag nicht zuläßt. Gläser sind im festen und trockenen Zustand ausgezeichnete Isolatoren und Dielektrika. In chemischer Hinsicht zeichnet sich Glas durch eine große Beständigkeit gegenüber den meisten Stoffen aus. Nur Flußsäure und alkalische Schmelzen vermögen Glas aufzulösen. Wasser vermag innerhalb längerer Zeiträume Glas anzugreifen. Die hydrolytische Widerstandsfähigkeit von Gläsern ist nach DIN 12111 fünf hydrolytischen Klassen zugeordnet. Im Gegensatz zu Wasser und Säuren (die das freie Alkali aus der Glasoberfläche lösen), lösen die Alkalien die Glassubstanz auf, Prüfverfahren zur Bestimmung der Laugenbeständigkeit finden sich in DIN 52322.

Die wirtschaftliche Bedeutung des Glases beruht vor allem auf seiner hohen Durchlässigkeit für das sichtbare Licht. Silikatgläser und Gläser mit hohem  $\text{B}_2\text{O}_3$ - sowie  $\text{P}_2\text{O}_5$ - Anteil sind UV-durchlässig. Zur Charakterisierung der optischen Gläser dienen der Brechungsindex, die Absorption und die Abbesche Zahl, die die Dispersion des Lichtes (Brechungsunterschied für die rote und blaue Wasserstofflinie) beschreibt [TRIER, 1983].

## 2.3 Herstellungsprozeß

### 2.3.1 Rohstoffe

In diesem Kapitel sind die wichtigsten Glasrohstoffe angeführt. Bezüglich detaillierter Angaben über Ausgangsstoffe für Spezialgläser und Zuschlagstoffe bei der Glasherstellung, muß auf weiterführende Literatur verwiesen werden [TRIER, 1983].

Die Hauptrohstoffe für die Glaserzeugung sind **Sand, Soda, Kalkstein, Dolomit, Feldspäte** und andere **Aluminiumsilikate, Borsäure** und **Bormineralien** sowie Altglas. Glasscherben aus der Altglassammlung werden in der Glasflaschenproduktion und für die Herstellung von Glaswolle eingesetzt.

Durch eine Vielzahl von Zuschlagstoffen lassen sich Glaseigenschaften wie Farbe und Trübung hervorrufen. Die gängigsten **Zuschlagstoffe** sind die Oxide von Zink, Cadmium, Titan und Blei. Darüber hinaus werden kleinere Mengen an **Läuter-, Fluß- und Entfärbemitteln** eingesetzt.

Ein zu hoher Eisengehalt der natürlichen Rohstoffe führt zur Färbung des Glases, die bei Weißglas durch Zugabe von Oxidationsmitteln ( $\text{KNO}_3$ , u.a.) oder färbende Stoffe (Manganoxid) entfernt werden muß. Das gängigste Flußmittel ist Borsäure, als Läuterungsmittel werden vor allem ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) sowie Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) verwendet.

### 2.3.2 Gemengebereitung

Die Auswahl der Glasrohstoffe erfolgt nach Reinheit, Korngröße und Preis. Die Korngrößen der eingesetzten Rohstoffe liegen zwischen 0,01 und 2 mm [VDI 2578E, 1997]. Die feinkörnigen oder pulverigen Rohstoffe werden in einem bestimmten Mengenverhältnis gemischt und sorgfältig homogenisiert. Beim Mischen werden 3-4 % Wasser zugesetzt, um den Staubanfall zu mindern und den Einschmelzvorgang zu erleichtern.

Das Entladen, Lagern, Aufbereiten und Mischen erfolgt in „Gemengeanlagen“. Die fertige Mischung wird zum Gemengebunker transportiert, der meist direkt am Ofen angeordnet ist.

### 2.3.3 Glasschmelze

Das Gemenge wird in einen Schmelzofen gebracht und bei 1540-1600°C zu Glas geschmolzen. Dabei unterscheidet man zwischen der **Rauhschmelze** und der **Feinschmelze**. Der erste Schritt zur Entstehung der Rauhschmelze ist die **Silikatbildung**, wobei sich die Hydrate, Carbonate, Sulfate, Nitrate usw. unter dem Einfluß der hohen Temperaturen zersetzen und Silikate bilden, die mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  im Gleichgewicht stehen. Die entstehenden basischen Silikate sind stark hygroskopisch, sie binden die Feuchtigkeit des darunterliegenden Gemenges als Hydratwasser und es entstehen besonders dünnflüssige Schmelzen. In So-

dahaltigen Gemengen erfolgt die Silikatbildung bei Temperaturen von 800-900°C. Während der eigentliche Glasbildung löst sich der restliche Quarz unter weiterer Gasentwicklung in den Silicaten auf. Die Phase der **Glasbildung** dürfte bei normalen Gläsern bei einer Temperatur von 1200°C abgeschlossen sein. Die entstandene Glasmasse ist von vielen Gasblasen durchsetzt und hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung nicht homogen.

Tab. 2: Bei der Bildung der Glasschmelze lassen sich mehrere Phasen unterscheiden.

Schmelzphasen		Temperatur [°C]	chem.-phys. Vorgang
Rauhschmelze	Silikatbildung	800-900 (Soda)	Entstehung silicat. Schmelzen
	Glasbildung	bis 1200	restl. Sand löst sich in Silikaten
Feinschmelze	Läuterung	1400-1480	Entgasung (CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , ...)
(Blankschmelze)	Homogenisierung	1400-1480	Durchmischung
Abstehen	Abstehen	bis ca. 1200	Abkühlung

In der **Läuterungsphase** wird durch Temperaturerhöhung die Löslichkeit der Gase im Glas herabgesetzt und die Diffusionsgeschwindigkeit stark erhöht. Durch die Zugabe von Läuterungsmitteln wird der Zersetzungsdruck der gebundenen Gase erhöht, bei 1400°C erfolgt die fast restlose **Entgasung**. Das Hochsteigen größerer Blasen und die Scherwirkung der Gasströmung bewirken eine intensive **Homogenisierung** der Glasschmelze. An die **Feinschmelze** (Läuterung und Homogenisierung) schließt sich eine **Abstehphase**, in der das Glas Wärme an die Umgebung abgeben kann. Damit vermindert sich die Temperatur der Glasmasse auf ca. 1200°C, wodurch eine für die Weiterverarbeitung geeignete Viskosität erreicht wird.

### 2.3.4 Glasschmelzöfen

In der Glasindustrie werden kontinuierlich und diskontinuierlich betriebene Schmelzaggregate eingesetzt. Für die Herstellung von Massengläsern (Flachglas oder Behälterglas) werden meist große, kontinuierlich betriebene Glaswannen verwendet. Für kleinere, häufig wechselnde Glaszusammensetzungen werden Hafenoöfen oder Tageswannen verwendet. Eine Mittelstellung nehmen die Unimelter ein. Unimelter sind kontinuierlich betriebene Wannen mit bis zu 100 t Inhalt, die einen raschen Wechsel von einer Glassorte auf eine andere erlauben.

#### 2.3.4.1 Hafenoöfen

Der Hafenoofen ist die älteste Bauart des Glasschmelzofens. Hafenoöfen werden periodisch, meist mit einer Taktzeit von 24 Stunden betrieben. Ein Ofen enthält mehrere Häfen, in denen das Glas geschmolzen wird. Bei ähnlicher Schmelz- und Ausarbeitungstemperatur können verschiedene Gläser gleichzeitig erschmolzen werden. Verwendet werden flammenbeheizte regenerativ und rekuperativ betriebene Öfen, sowie elektrisch beheizte Öfen.

Das Gemenge wird mit einer Kelle durch die Öffnungen der Ringmauer eingelegt. Da das Gemenge voluminöser ist, als das geschmolzene Glas, muß mehrmals nachgelegt werden. Durch das Einlegen fällt die Ofentemperatur, Abb. 2 zeigt den Temperaturverlauf für ein einfaches Kalknatronglas. Nach der dritten Einlage wird bis zur Läutertemperatur hochgeschürt, während der Abstehphase wird das Feuer zurückgenommen, und teilweise sogar die Arbeitslöcher geöffnet, um die Verarbeitungstemperatur zu erreichen. Während des Ausarbeitens wird der Ofen mit verminderter Befuerung auf Arbeitstemperatur gehalten.

Die Verwendung des Hafenoofens beschränkt sich heute auf hochwertige Gläser, deren Schmelztemperatur 1480°C nicht übersteigt. Höheren Temperaturen hält das Hafenmaterial nicht stand. Die Standzeit der Häfen beträgt 40 - 60 Schmelzen bei Bleiglas und 60 - 90 Schmelzen bei Kaliglas [TRIER, 1983]. Die Lebensdauer der Öfen beträgt 2 bis 6 Jahre [VDI 2578E, 1997], der größte Verschleiß entsteht am Gesäß und an den Brennern. Als Brennstoff dienen Erdgas, Flüssiggas, Stadtgas und Heizöl EL. Außerdem werden elektrisch

beheizte Öfen eingesetzt. Der spezifische Wärmeverbrauch beträgt zwischen 12 und 30 MJ/kg Glas.

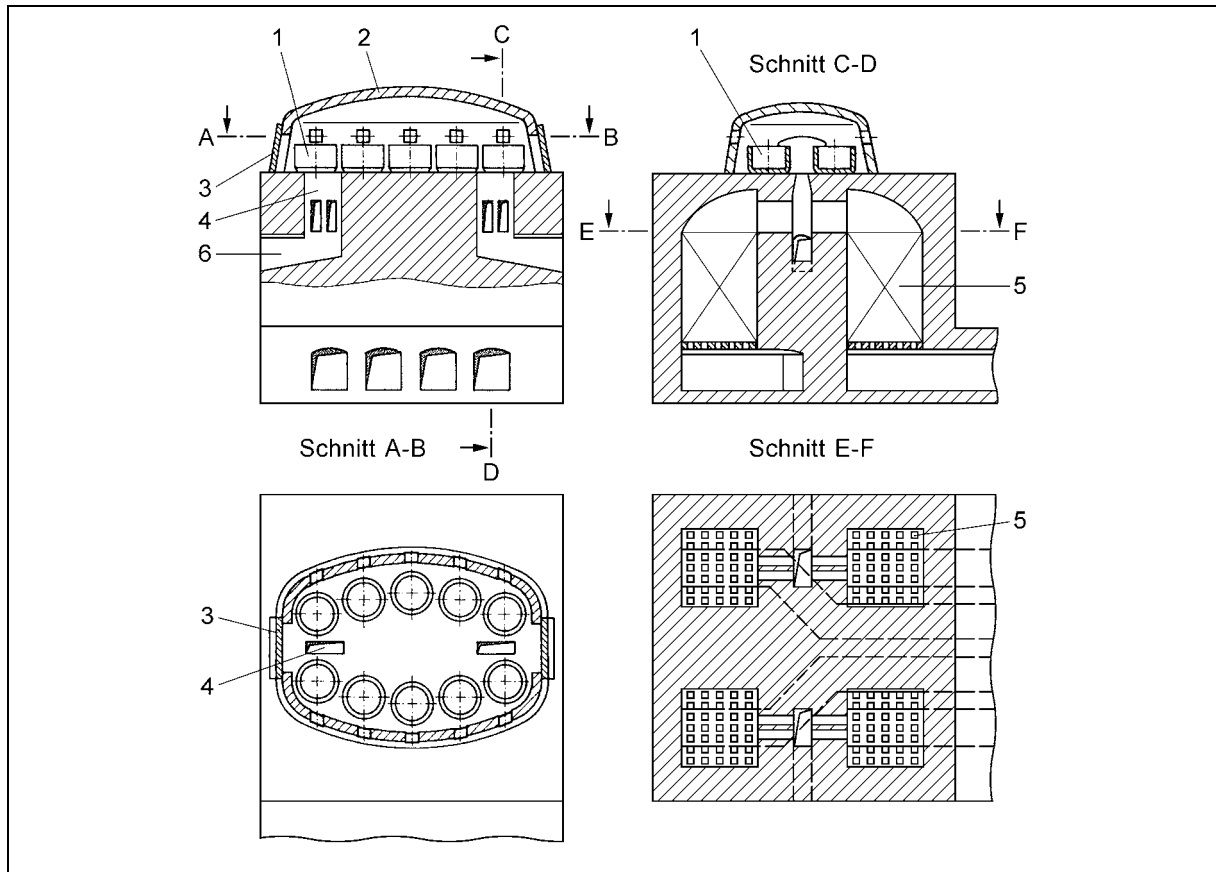


Abb. 1: Hafenofen mit regenerativer Wärmerückgewinnung: 1 Hafen, 2 Ofengewölbe, 3 Hafentor, 4 Büthenbrenner, 5 Regenerativkammern, 6 Glastasche [TRIER, 1983].

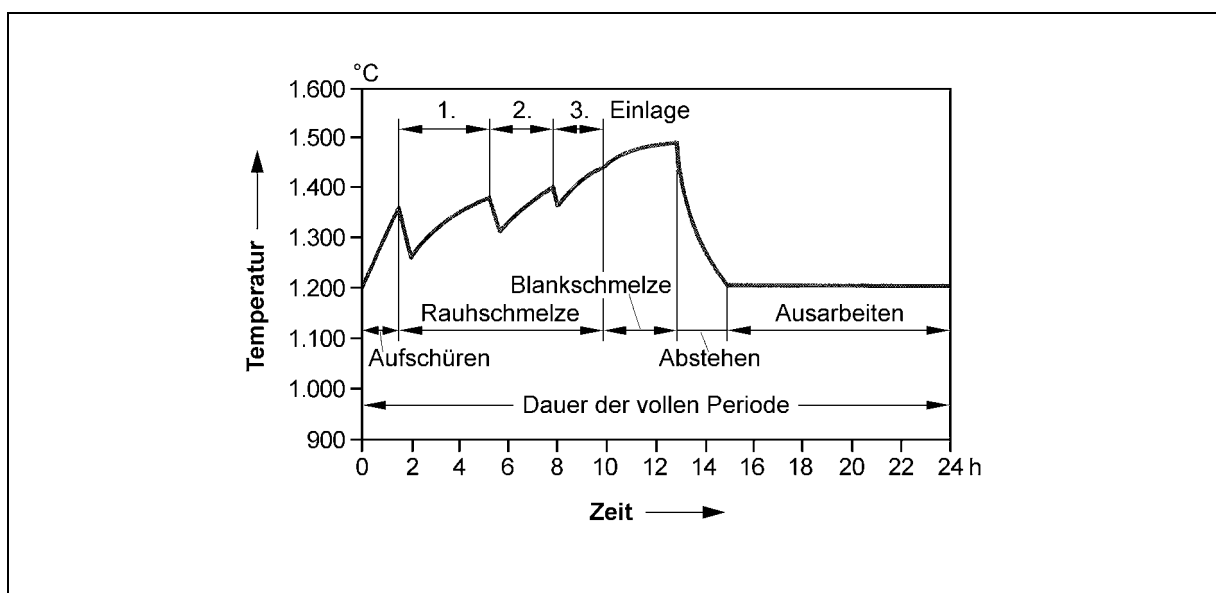


Abb. 2: Temperaturverlauf im Hafenofen während einer Betriebsperiode [TRIER, 1983].

### 2.3.4.2 Wannenöfen

Bei den Wannenöfen dient ein großes keramisches Becken (Wanne) als Schmelzbehälter. Die einzelnen Phasen des Schmelzens, die in Hafenoefen zeitlich hintereinander erfolgen (siehe Abb. 2), spielen sich hier in räumlich aufeinanderfolgenden Bereichen der Glasschmelzwanne zu gleicher Zeit ab (siehe Abb. 3). Das Gemenge wird auf der einen Seite der Wanne eingelegt („**Schmelzwanne**“), auf der anderen Seite wird das erschmolzene Glas entnommen („**Arbeitswanne**“). Die beiden Bereiche sind durch eine Einschnürung od. dergleichen räumlich voneinander getrennt.

Glasschmelzwannen werden kontinuierlich betrieben, die Ofeneinstellung bleibt zeitlich konstant. Der Wannbetrieb ist günstiger im Energieverbrauch und erlaubt bedeutend höhere Leistungen als ein Hafenoefenbetrieb. Die Schmelzleistung von Wannenoefen liegt zwischen 2 und 900 t Glas pro Tag. Übliche Tagesleistungen der Behälterglasindustrie sind 200 bis 300 t. Die höchsten Tagesleistungen werden bei der Spiegelglaserzeugung erschmolzen. Das Größenverhältnis von Schmelzwanne zu Arbeitswanne beträgt 5 bis 10 bei Hohlgläsern und ca. 1,5 bei Flachglas. Die großen Arbeitswannen bei der Flachglasherstellung dienen der sorgfältigen Abkühlung, da zur Weiterverarbeitung thermisch sehr homogenes Glas benötigt wird.

Als Energieträger bei großen Wannan dienen Heizöl S oder Erdgas. Zum Teil kommen elektrische Zusatzheizungen zum Einsatz, kleinere Wannan für Spezialgläser können auch vollständig elektrisch beheizt werden. Der spezifische Wärmeverbrauch beträgt zwischen 4,5 und 7 MJ pro Tonne Glas bei kontinuierlich betriebenen Wannan und 12,5 bis 20 MJ pro Tonne Glas bei Tageswannan.

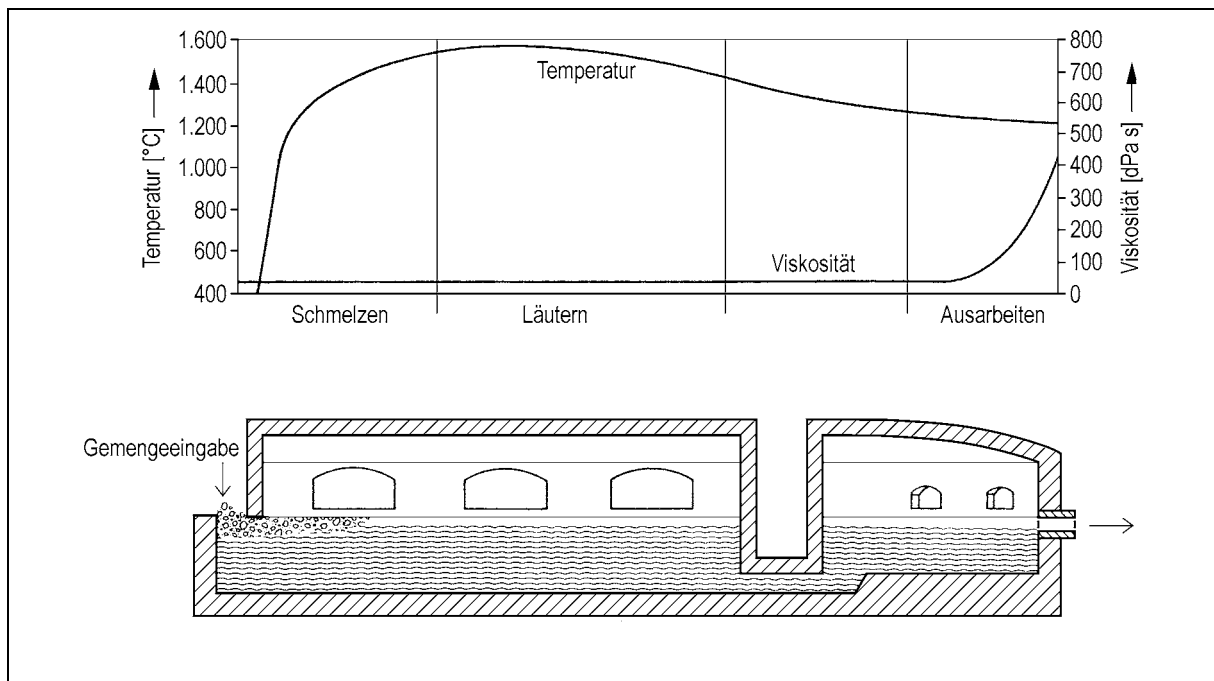


Abb. 3: Glasschmelze in einem Wannenoefen (vereinfacht) Verlauf der Temperatur und der Viskosität [TRIER, 1983].

Je nach Anordnung der Brenner und Lage der Flammen unterscheidet man zwischen den kleineren bis mittelgroßen **U-Flammenwannen** und den größeren **Querbrennerwannen**. In beiden Fällen streichen die Flammen dicht über das Glasbad hinweg und beheizen es vornehmlich durch Strahlung. Die Luftvorwärmung und Abgaskühlung kann durch **Regeneratoren** oder **Rekuperatoren** erfolgen.



### 2.3.5 Formgebung

Dieses Kapitel soll einen kurzen Einblick in die wichtigsten Formgebungsprozesse geben. Die ausgewählten Unterkapitel sind auf die großtechnisch wichtigsten Verfahren abgestimmt. Für genauere Informationen sowie weitere und Veredelungsverfahren muß auf weiterführende Literatur verwiesen werden [TRIER, 1983].

#### 2.3.5.1 Flachglas

Zur Herstellung von Flachglas kommen verschiedene **Ziehglasverfahren** zum Einsatz: Das **Fourcolt-Verfahren**, bei dem das Glas durch eine Keramikdüse gedrückt und anschließend nach oben gezogen wird, weiters das **Pittsburgh-** und das **Libbey-Owens-Verfahren**, wobei das Glas direkt aus der Wanne nach oben gezogen, und beim Libbey-Owens-Verfahren durch eine Umlenkwalze in die Waagrechte gebracht wird. Weltweit durchgesetzt hat sich das von der Fa. **Pilkington Brothers** entwickelte **Floatglasverfahren**. Dabei wird ein Zinnbad von 4 - 8 m Breite, bis zu 60 m Länge und einigen cm Tiefe benützt. Bei Aufgabe des Glases auf flüssiges Zinn unter reduzierender Atmosphäre (90 % N<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>) bildet sich eine Linse mit gleichmäßiger, definierter Dicke, da die Summe aus Oberflächenenergie und potentieller Energie für eine definierte Glasmenge einen Minimalwert besitzt.

#### 2.3.5.2 Hohlglas

Die gängigsten Verfahren zur Herstellung von **Flaschen- und Verpackungsglas** beruhen alle auf einem zweistufigen Prinzip: Das in die Maschine eingegebene Glas wird zunächst in der **Vorform** zum „Kübel“ geformt und dann in der **Fertigform** zum Produkt ausgearbeitet. Dadurch erhält man Hohlgläser mit genügend gleichmäßiger Wanddicke. Je nach Aufgabe des flüssigen Glases in den Kübel unterscheidet man zwischen **Saugverfahren** und **Speiserverfahren**. Eine besonders wirtschaftliche Herstellung von Hohlgläsern erlaubt das **Preßblasverfahren**: Dabei erfolgt die Glaszufuhr über einen Speiser (von oben), der Kübel wird gepreßt, die Fertigform wird ausgeblasen.

Unter **Wirtschaftsglas** versteht man alle im Haushalt und Schankgewerbe benutzten Hohl- und Preßgläser. Das hochwertige Wirtschaftsglas wird heute noch häufig in Hafenoöfen erschmolzen und nach dem **Mundblasverfahren** hergestellt. Für einfachere Qualitäten hat sich die **vollautomatische Kelchglasherstellung** durchgesetzt. Dabei wird der Glaspreßling auf eine Lochplatte aufgegeben, nach dem Durchsinken vorgeblasen, mit der Fertigform umschlossen und ausgeblasen. Die Herstellung von **Glühbirnen** erfolgt nach dem gleichen Prinzip.

#### 2.3.5.3 Glaswolle und Glasfasern

Glasfasern werden für Wärme- und Schallisolation, für textile Zwecke und zur Verstärkung, v.a. von Kunststoffen eingesetzt. Zur Herstellung von Glasfasern werden das **Düsenblasverfahren**, das **Düsenziehverfahren** und das **Schleuderverfahren** verwendet. Beim **TEL-Verfahren** ist das Schleuderverfahren mit dem Flammblasverfahren kombiniert. Eine Sonderstellung unter den Glasfasern nehmen die **Lichtleiterfasern** ein [TRIER, 1983].

### 3 SPEZIFISCHE UMWELTAUSWIRKUNGEN - LUFTEMISSIONEN

Wichtigster und emissionsintensivster Schritt bei der Glasproduktion ist das Erschmelzen des Gemenges. Die dabei entstehenden Emissionen sind **Staub** und **gasförmige Emissionen**, die sowohl aus der Verfeuerung von Brennstoff als auch aus der Zersetzung der Rohstoffe im Zuge der Glasbildung entweichen. Im kälteren Abgasbereich bilden sich aus gasförmigen Anionen und Kationen **Salze**, die dann als Staub erfaßt werden (v. a. Sulfate). Die wichtigsten gasförmigen Emissionen sind: **Kohlendioxid**, **Schwefeldioxid**, **Stickoxide**, **Salzsäure** und **Flußsäure**. Vor allem bei Spezialgläsern können im Staub Borsalze und **Schwermetallverbindungen** auftreten.

#### 3.1 Gemengebereitung

Die Rohstoffaufbereitung erfolgt außerhalb der Glashütten und wird deshalb nicht gesondert behandelt. Bei der Entladung der Rohstoffe und bei der Füllung der Rohstoffbunker entsteht Staub.

Hauptemission der Gemengebereitung ist Staub und eventuell Lärm, falls eine Zerkleinerung oder von Glasresten oder Altglas im Betrieb vorgesehen ist.

Die Herstellung des „Glassatzes“ (= definierte Gemengezusammensetzung) erfolgt heute in der Regel vollautomatisch in weitgehend geschlossenen Systemen der Art: Bunker - Waage - Mischer - pneumat. Förderung - Gemengebunker - Schmelzwanne.

#### 3.2 Glasschmelze

##### 3.2.1 Staubemissionen

Beim mechanischen Einlegen des feuchten Gemenges entsteht nur wenig Staub. Der Staub in den Abgasen der Schmelzöfen besteht überwiegend aus Verdampfungsprodukten der Glasschmelze. Im kühleren Teil des Unterofens findet eine Kondensation zu Sulfaten und Carbonaten statt. Die bei der Schmelze von Kalk-Natrongläsern emittierten Stäube sind zu ca. 80 % wasserlöslich. Der mittlere Korndurchmesser des nicht agglomerierten Staubes ist kleiner 1 µm. Die Staubemissionen hängen von der Glasart ab und nehmen mit steigender Ofentemperatur zu.

In elektrisch oder teilweise elektrisch beheizten Wannen sind höhere Staubkonzentrationen zu erwarten als in Brennstoff-beheizten Wannen, da der Abgasvolumenstrom elektrisch beheizter Wannen geringer ist. Aufgrund der niedrigen Temperaturen im Oberofen ist der Feinstaubanteil (< 10 µm) bei elektrisch beheizten Wannen gering.

Der Anteil an Schwermetallen und Spurenelementen in den staubförmigen Emissionen ist abhängig von:

- der Art des verwendeten Brennstoffes,
- der Gemengezusammensetzung (z.B. Pb, As, Sb für Bleikristallherstellung) und
- der Art und dem Einsatz von Rücklaufscherben (Altglas).

Exemplarische Meßwerte für Schwermetallemissionen sind in der VDI-RICHTLINIE 2578E „Emissionsminderung Glashütten“ angeführt.

### 3.2.2 Gasförmige Emissionen

**Brennstoffabgase** von Glasschmelzöfen bestehen im wesentlichen aus Kohlendioxid, Stickstoff und Wasserdampf. Als luftverunreinigende Stoffe enthalten sie Schwefeloxide ( $\text{SO}_2$ , 5-10 %  $\text{SO}_3$ ) und Stickstoffoxide. Stickoxide liegen wegen der hohen Temperaturen zu über 90 % als  $\text{NO}$  vor. Bedingt durch die hohen Temperaturen im Schmelzraum enthält das Abgas praktisch keine unverbrannten Bestandteile.

**Gemengegase** bilden sich durch chemische Reaktionen beim Einschmelzen des Gemenges. Sie bestehen vor allem aus Kohlendioxid (Zersetzung der Carbonate), Wasserdampf, Schwefeldioxid (Zersetzung der Sulfate) und gegebenenfalls Stickoxiden (Zersetzung der Nitrate, v. a. Läuterungsmittel). Wird Salpeter als Läuterungsmittel verwendet, werden ca. zwei Drittel des eingesetzten Salpeterstickstoffes als  $\text{NO}_x$  mit den Abgasen emittiert. Der Anteil der Gemengegase beträgt bei flammenbeheizten Öfen 3 – 5 % und ist bei kontinuierlich betriebenen Wannen zeitlich nahezu konstant [VDI 2578E, 1997].

**Verdampfungsprodukte** entstehen beim Einschmelzvorgang durch Verdampfung von Alkalien (Na, K), Bleiverbindungen, Boraten, Fluoriden und Chloriden. Chloride und Fluoride sind als Verunreinigungen in den Rohstoffen enthalten. Von den Läuter- und Entfärbemitteln sind Arsen-, Cer-, Antimon- und Selenoxide zu erwähnen. Bei der Abkühlung der Abgase entstehen Salze, vor allem Sulfate, die als Staub emittiert werden.

Tab. 3: Wichtige Emissionen aus Abgasen von Glasschmelzaggregaten.

Emission	Quelle		
	Brennstoffabgase	Gemengegase	Verdampfungsprodukt
Schwefeloxide	S im Brennstoff	aus Sulfaten	-
Stickstoffoxide	therm. $\text{NO}_x$	aus Nitraten	-
Wasserdampf	Oxidationsprozeß	Gemengefeuchte	-
Kohlendioxid	Oxidationsprozeß	aus Carbonaten	-
HCl	-	-	Chloride im Rohstoff *
HF	-	-	Fluoride im Rohstoff *
Staub	-	Salze aus $\text{SO}_2$ , $\text{CO}_3$	Salze aus Na, K, B, Pb, As, Sb, Cd, Ni usw.

\* Verunreinigungen der Ausgangsstoffe

### 3.3 Formgebung und Endfertigung

Die bei der Formgebung beziehungsweise bei der Herstellung des Fertigproduktes anfallenden Emissionen sind produkt- und betriebsspezifisch. So fallen beispielsweise bei der Herstellung von Glaswolle Phenol- und Formaldehydemissionen aus der Harzbeimengung. Zur Abgasreinigung wurde bei einer österreichischen Firma ein Biowäschersystem mit nachgeschaltetem nassen Elektrofilter installiert.

## 4 MASSNAHMEN ZUR EMISSIONSMINDERUNG

### 4.1 Maßnahmen zur Emissionsminderung von Staub

Der Staubgehalt der Abgase besteht im wesentlichen aus kondensierten Bestandteilen der Verdampfungsprodukte des Schmelzbades sowie in geringem Umfang aus verstaubtem Gemenge, Feinanteil der Scherben und zurückgeführtem Filterstaub. Beim Einschmelzen des Gemenges und beim Läutern des Glases werden aufgrund der hohen Temperatur Alkalien teilweise verdampft. Im geringem Maße gilt das auch für Bleiverbindungen, Borate und Fluoride. Alkalien, Blei und Bor verdampfen wahrscheinlich als Oxide und bilden mit Schwefeloxiden im Verlauf der Abkühlung Sulfate. Im geringem Umfang ist auch eine Carbonatbildung möglich. Diese Verbindungen liegen im Abgas als Staub vor.

In der Sorptionsstufe entsteht durch die Reaktion von Sorptionsmittel und Schadgas ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HF}$ ) ein Reaktionsprodukt, das als Staub abgeschieden wird. Bei einem Na-hältigen Sorptionsmittel entsteht im wesentlichen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$  und Flugasche.

Der im Filter abgeschiedene Staub wird in den meisten Fällen wieder als Rohstoff in die Glasschmelze zurückgeführt. In der Behälter- oder Flachglasindustrie werden derzeit die Filterstäube vollständig wiedereingesetzt oder verwertet. Durch die Rückführung von Filterstaub kann der Einsatz an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Läutermittel verringert werden. Bisher wurden durch die Kreislaufführung keine relevanten Auswirkungen auf die Emissionen beobachtet [VDI 2578E, 1997].

#### 4.1.1 Primärmaßnahmen

Um Staubentwicklung in der Glashütte zu vermeiden, sollte die Beschickungseinrichtung möglichst als geschlossenes System ausgeführt werden. Weiters sollte um die Gemengeverstaubung gering zu halten auf eine fallfreie Eingabe des Gemenges in den Ofen geachtet werden.

Zur Verringerung der Staubentwicklung kann eine gewisse Gemengefeuchte eingestellt werden, die allerdings im Glasschmelzprozeß einen erhöhten Primärenergieverbrauch verursacht.

#### 4.1.2 Sekundärmaßnahmen

Zur Abscheidung von Staub, Schadgasen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HF}$  und  $\text{HCl}$ ) und Schwermetallen sowie deren Verbindungen werden kombinierte Abgasreinigungsanlagen eingesetzt. Diese bestehen aus einer Sorptionsstufe (trocken oder quasi-trocken) und einer Filteranlage (Gewebe- oder Elektrofilter). Zur Partikelbildung werden dem Schadgas in der Sorptionsstufe Additive wie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$  zugemischt.

In speziellen Fällen können auch Techniken der Naßabscheidung oder Massenkraftabscheider (Zyklone) zur Anwendung kommen.

##### 4.1.2.1 Gewebefilter

Gewebefilter sind als Schlauchfilter in Reihen- oder Rundbauweise oder als Flächenfilter für Überdruck- oder Unterdruckbetrieb ausgeführt. Abhängig von der Porengröße lassen sich Teilchen bis zu einer Größe von  $0,1 \mu\text{m}$  zurückhalten.

Als Filtermaterial werden vor allem Nadelfilze aus synthetischen Fasern verwendet. Je nach Aufbau des Filters kann die Eintrittstemperatur des Rohgases bis zu 250°C betragen. Zur Erreichung der gewünschten Temperatur werden dem Filter meist Wärmeüberträger oder Verdampfungskühler vorgeschaltet.

Um die Tendenz der Partikel zur Agglomeration zu begünstigen wird ein Teilstrom vom Filtermaterial abgereinigter Partikel in den Rohgasstrom kontinuierlich rückgeführt. Dies dient zur Erhöhung der Partikelgröße und erleichtert damit die Abreinigung von abgeschiedenen Partikel vom Filtermaterial. Weiters kann dadurch der Additivmittelverbrauch vermindert werden.

Für periodisch betriebene Schmelzöfen werden für die Staubabscheidung vornehmlich Gewebefilter verwendet. Ein Unterschreiten des Wassertaupunktes im diskontinuierlichen Betrieb wird durch die Beheizung des Filters und der Spülluft vermieden. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Temperatur immer mindestens 30°C über dem Taupunkt liegt. Ansonsten kann es bei Kondensation z.B. in Gegenwart von SO<sub>3</sub> zur Bildung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kommen [VDI 3677, 1980].

Mit modernen Gewebefiltern können im Dauerbetrieb Reststaubgehalte unter 5 mg/Nm<sup>3</sup> tr. bez. auf 8% O<sub>2</sub> erreicht werden.

#### 4.1.2.2 Elektrofilter

Ein Elektrofilter ist meist mit 2 bis 5 in Serie geschalteten Abscheidefeldern ausgerüstet, wobei jedes Feld ein separates Transformator-Gleichrichtergerät besitzt.

Wichtig für die Auslegung des Elektrofilters ist die in der Sorptionsstufe verwendete Sorptionsmittelmenge. Die Werte für die eingesetzten Sorptionsmittelmengen liegen dabei zwischen 0,25 und 6 g/m<sup>3</sup> Abgas.

Eine Konditionierung der Abgase erhöht die Wirksamkeit des Elektrofilters. Konditionierung bedeutet die Abkühlung des Rohgases durch Verdampfen von Wasser in einem Sprühkühler zur Verringerung des Betriebsvolumenstroms. Außerdem bewirkt die Erhöhung des Wasserdampfgehaltes im Abgas eine erhöhte Leitfähigkeit der Staubteilchen. Die Kühlung des Rohgases ist zur Einhaltung der maximalen Betriebstemperatur häufig notwendig. Um eine ausreichende Sorption der sauren Schadgase zu gewährleisten, sollte die Abgastemperatur am Filteraustritt aber mindestens 300°C betragen [VDI 3678, 1980].

Zur Verbesserung der Schadgassorption und/oder zur Minimierung des Additivmittelverbrauchs kann eine Zirkulierende Wirbelschicht (ZWS) eingesetzt werden. Dabei wird das Sorbens zusammen mit dem im Filter abgeschiedenen und rückgeführten Staub im aufwärtsströmenden Rohgasstrom mitgeführt und dadurch im Reaktor gleichmäßig verteilt. Mit diesem Verfahren können Staubbeladungen von mehreren 100 g/m<sup>3</sup> Gas erreicht werden. Eine solche Anlage wird in der Glasindustrie zur Abscheidung von Selen bereits erfolgreich betrieben.

Abhängig von der Auslegung der Elektrofilter, dem Sorptionsmitteleinsatz und der Abgaskonditionierung können Reststaubgehalte zwischen 5 und 15 mg/Nm<sup>3</sup> tr. bez. auf 10 % O<sub>2</sub> erreicht werden.

#### 4.1.2.3 Kosten der Entstaubung

Die Kosten für die Entstaubung mittels Elektrofilter oder Gewebefilter wurden in BOIN et al. (1998) abgeschätzt und werden hier der Vollständigkeit halber angeführt.

Die Investitionskosten sind für Elektro- und Gewebefilter etwa gleich hoch und betragen für eine Anlage mit einem Abgasvolumen von 40.000 Nm<sup>3</sup>/h ca. 6 Mio. ATS. Als Betriebskosten

fallen der Verbrauch an elektrischer Energie und beim Gewebefilter außerdem der Verschleiß der Filtertücher an (siehe Tab. 4).

Ein Elektrofilter weist einen Druckverlust von ca. 3 mbar auf. Bei einem Gasvolumenstrom von 40.000 Nm<sup>3</sup>/h, einer Betriebstemperatur des Saugzuges von 200°C und einem Gesamtwirkungsgrad von 70 % beträgt der Energiebedarf zur Überwindung des Druckverlustes ca. 8 kWh/h. Der sonstige Energiebedarf von weiteren Verbrauchern liegt bei ca. 16 kWh/h.

Der Energiebedarf eines Gewebefilters wird hauptsächlich durch den Druckverlust bestimmt. Bei sonst gleichen Annahmen wie beim Elektrofilter beträgt der Energiebedarf zur Überwindung des Druckverlustes ca. 41 kWh/h. Weitere Verbraucher erhöhen den Energiebedarf um ca. 10 kWh/h. Die Standzeit für einen Schlauch im Gewebefilter beträgt etwa 3 Jahre. Die Kosten für den Schlauchwechsel liegen bei ca. 1 Mio. ATS.

Die in Tabelle 4 angegebenen Kosten beziehen sich auf eine Staubminderung von 600 mg/Nm<sup>3</sup> Staub im Rohgas auf garantierte Reingaswerte von 5 mg/Nm<sup>3</sup> beim Gewebefilter bzw. 5 -15 mg/Nm<sup>3</sup> beim Elektrofilter.

Personalkosten sind nicht berücksichtigt, da sich die Tätigkeit des Personals auf die routinemäßigen Kontrollen während des Betriebes beschränkt.

Tab. 4: Wesentliche Positionen der Kosten für die Staubminderung mit einem Elektrofilter bzw. einem Gewebefilter (Abgasmenge: 40.000 Nm<sup>3</sup>/h; jährliche Betriebsdauer: 8760 h; elektrische Energie: 0,89 ATS/kWh).

		<b>Elektrofilter</b>	<b>Gewebefilter</b>
<b>Energieverbrauch</b>			
durchschnittlicher Gesamtverbrauch	KWh/h	24	51
Beurteilungswert	ATS/a	187.000	398.000
<b>Verschleiß Gewebefilter</b>			
Schlauchwechsel	ATS/a		333.000
<b>jährliche Betriebskosten</b>	<b>ATS/a</b>	<b>187.000</b>	<b>731.000</b>
<b>Investkosten</b>	<b>ATS</b>	<b>6.000.000</b>	<b>6.000.000</b>
<b>jährliche Rückzahlung (6 % Zinsen)</b> (Laufzeit 10 Jahre)	<b>ATS/a</b>	<b>815.000</b>	<b>815.000</b>
<b>beurteilte Gesamtkosten (6 % Zinsen)</b>	<b>ATS/a</b>	<b>1.002.000</b>	<b>1.546.000</b>

Anhand von Literaturangaben kann die Abgasmenge auf eine Tagesproduktionsmenge an Glas umgelegt werden [FRENCH-GERMAN I., Draft, 1997]. Ein Abgasvolumen von 40.000 Nm<sup>3</sup>/h entspricht etwa 350 t Behälterglas pro Tag. Daraus würden sich beim Einbau von Staubminderungsmaßnahmen in der Behälterglaserherstellung Mehrkosten von 7,8 ATS/t für den Elektrofilter und 12,1 ATS/t für den Gewebefilter ergeben.

#### 4.1.2.4 Naßabscheidung

Techniken der Naßabscheidung werden insbesondere im Bereich der Spezialglaserzeugung angewendet. Diese werden dann bevorzugt, wenn eine trockene Reinigung aufgrund der Abgasverhältnisse (z.B. bei hohem Anteil an sauren Gasen) nicht zu befriedigenden Ergebnissen führt.

In den eingesetzten Wäschern wird das Waschmedium, meistens Wasser oder wässrige Lösungen von Laugen oder Säuren, mit dem Abgasstrom in intensive Berührung gebracht (Wirbelwäscher, Venturiwäscher etc.). Die Waschphase ist durch die Aufnahme und Lösung

von festen und gasförmigen Bestandteilen behandlungsbedürftig. Feststoffe werden meist mit Schlammabgarn kontinuierlich oder periodisch aus dem Sumpf der Anlage ausgetragen und als Sondermüll entsorgt. Ebenso wird die Waschphase periodisch in einer Behandlungsanlage neutralisiert, oder durch Fällung oder Flockung und anschließende Filtration von den kritischen Stoffen befreit. Die festen Rückstände aus der Filtration müssen größtenteils als Sondermüll entsorgt werden.

## 4.2 Maßnahmen zur Emissionsminderung von SO<sub>2</sub>

Die Menge an während der Glasherstellung emittierten SO<sub>2</sub> ist hauptsächlich abhängig von

- dem Schwefelgehalt des verwendeten Brennstoffes,
- dem Schwefelgehalt des eingeschmolzenen Gemenges,
- und dem Schwefel-Aufnahmevermögen des Glases.

Der verwendete Brennstoff ist entweder Heizöl schwer (< 1,8 Gew.% Schwefel), Heizöl leicht (< 0,15 Gew.% Schwefel) oder Erdgas in dem man nur Spuren von Schwefel findet. Der brennstoffbedingte SO<sub>2</sub>-Gehalt der Abgase beträgt bei 1,8 % Schwefel im Heizöl 2,25 g/m<sup>3</sup>. Der SO<sub>3</sub>-Gehalt beträgt nach vorliegenden Messungen 5 bis 10 % des SO<sub>2</sub>-Gehaltes und ist abhängig vom Luftüberschuß und der Verbrennungstemperatur [VDI 2578, 1997]. Die Verwendung von Erdgas als Brennstoff bewirkt eine deutliche Verringerung der SO<sub>2</sub>-Emissionen in der Glasproduktion.

Die wichtigste schwefelhaltige Verbindung in der Glasherstellung ist Natriumsulfat, das als Läuterungsmittel und Zusatz für die Produktion von Kalknatronglas verwendet wird.

Der in der Schmelze vorhandene Schwefel wird teilweise als SO<sub>3</sub> im Glas gebunden. Glas kann bis zu 0,4 Gew.% SO<sub>3</sub> aufnehmen, wobei das Schwefel-Aufnahmevermögen mit steigender Temperatur abnimmt. Ebenso verursacht ein geringerer Sauerstoffgehalt in der oberen Ofenzone ein verringertes Schwefel-Aufnahmevermögen des Glases. Wenn man als Primärmaßnahme zur Verringerung der NO<sub>x</sub>-Bildung den Luftüberschuß im Ofen reduziert, muß man daher mit erhöhten SO<sub>2</sub>-Emissionen rechnen.

Ein Teil des Schwefels wird als Alkalisulfat gebunden und als Staub abgeführt. Der Rest des Schwefels verläßt den Ofen als SO<sub>2</sub>. Der Schwefelgehalt des Gemenges kann SO<sub>2</sub>-Emissionen bis zu 2200 mg/m<sup>3</sup> verursachen [VDI 2578E, 1997].

### 4.2.1 Primärmaßnahmen

Der Einsatz von schwefelhaltigen Rohstoffen ist auf das technologisch notwendige Maß zu beschränken. Bei Verwendung von schwefelarmen oder schwefelfreien Brennstoffen wird die SO<sub>2</sub>-Emission erheblich vermindert.

Weiters sollte der Schmelzofen so betrieben werden, daß die Schwefel-Aufnahmefähigkeit der Glasschmelze nicht verringert wird. Dazu ist es notwendig eine bestimmte Sauerstoffkonzentration in der oberen Ofenzone aufrecht zu erhalten. Allerdings muß man darauf achten, daß ein erhöhter Sauerstoffgehalt in der Ofenatmosphäre auch erhöhte NO<sub>x</sub>-Emissionen bedingt.

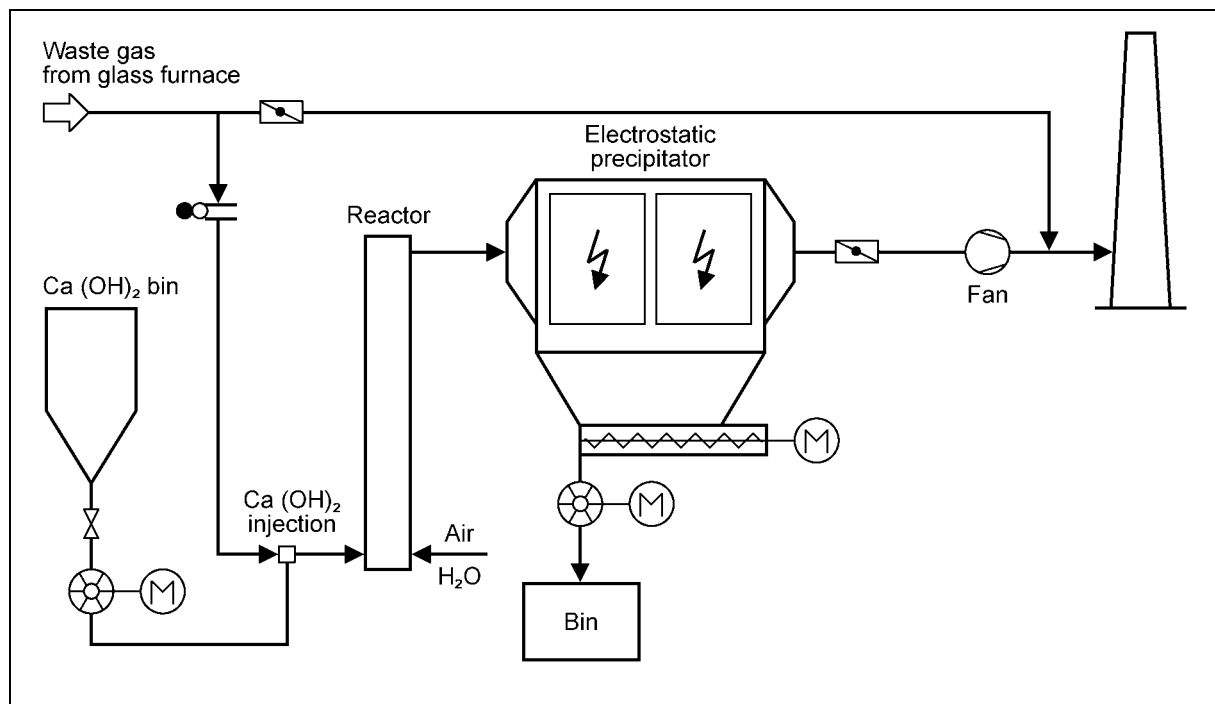


Abb. 4: Fließschema eines trocken arbeitenden Sorptionsverfahrens mit Elektrofilter [LURGI AG, 1993].

#### 4.2.2 Sekundärmaßnahmen

Schwefeloxide werden in einer kombinierten Abgasreinigungsanlage bestehend aus einer Sorptionsstufe (trocken oder quasi-trocken) und einer Filteranlage (Gewebe- oder Elektrofilter) abgeschieden. Mit den Schwefeloxiden werden Staub, HF und HCl aus dem Abgas entfernt. Diese Schadgase können abhängig von der Anlagenkonfiguration und der Glasart gemeinsam oder nur teilweise im Abgas vorhanden sein. Weiters können Komponenten im Abgas vorhanden sein die bei Umgebungstemperatur fest sind, jedoch bei höheren Temperaturen auch gasförmig vorliegen können (z.B. Arsen- und Selenverbindungen).

Als Sorptionsmittel kommen pulverförmiges Calciumhydroxid (vorteilhaft für die HF-Abscheidung) oder leichte Soda (günstige Absorption von HCl) zur Anwendung. Weiters wird Natriumbicarbonat verwendet, das auch bei niedrigen Temperaturen gute Absorptionsraten für  $\text{SO}_2$  und HCl aufweist. Ca- und Na-hältige Sorptionsmittel werden auch kombiniert eingesetzt. Obwohl die Abscheideraten der Na-hältigen Sorptionsmittel oft höher sind, werden aus ökonomischen Gründen meist Calciumverbindungen als Sorptionsmittel eingesetzt. Wird der abgeschiedene Staub nicht rückgeführt, so kann die Entsorgung eines Na-hältigen Staubes wegen der hohen Wasserlöslichkeit der Natrium-Salze problematisch sein. Na-hältige Additive werden daher nur dann eingesetzt, wenn die erwünschten Abscheideraten mit Ca-hältigen Sorptionsmitteln nicht erreicht werden können.

Die Effizienz der Sorption für  $\text{SO}_2$  und der anderen Schadgase ist hauptsächlich von der Oberfläche, Korngröße und der Menge des eingesetzten Sorptionsmittel abhängig. Weitere wichtige Parameter sind Temperatur und Kontaktzeit im Sorptionsreaktor. Für eine zufriedenstellende Sorption sollte das stöchiometrische Verhältnis von z.B. Natrium zu Schwefel, ausgedrückt durch  $2 \text{ Na/S}$ , bei etwa 1,5 liegen. Eine höhere Temperatur ergibt höhere Abscheideraten für  $\text{SO}_2$  und HCl während die Abscheidung von HF eher bei etwas tieferen Temperaturen begünstigt wird. Für Gewebefilter liegt der bevorzugte Arbeitsbereich unterhalb von  $200^\circ\text{C}$  bei dem ausreichende bis gute Abscheideraten für HF, HCl und



SO<sub>3</sub> erreicht werden können. Gute Abscheideraten für SO<sub>2</sub> liegen bei Temperaturen knapp oberhalb des Wassertaupunktes.

Tab. 5: Erzielbare Abscheideraten für verschiedene Schadgaskomponenten bei Verwendung von Ca(OH)<sub>2</sub> als Sorptionsmittel (Anhaltswerte) [VDI 2578E, 1997].

abzuscheidende Komponente	Elektrofilter		Gewebefilter
	ca. 400°C	200-280°C	130 – 240°C
HF	95 %	95 %	95 %
HCl	70 %	35 – 40 %	80 %
SO <sub>2</sub>	50 %	10 %	10 %
SO <sub>3</sub>	80 %	90 %	95 %
Se-Verbindungen	90 %	70 %	90 %

Die Sorptionsstufe hat neben der Abscheidung von Schadgasen die Aufgabe, die Filteranlage vor Korrosion und Verstopfung zu schützen.

Dies geschieht im Temperaturbereich unter 200°C durch die Sorption von SO<sub>3</sub>. Der Taupunkt der Abgase wird durch geringe Mengen von Schwefelsäuredampf oder Schwefeltrioxid beträchtlich erhöht. 0,003 Vol-% Schwefelsäure im Abgas verursachen eine Taupunktanhebung von 60 auf 160°C verglichen mit dem Wassertaupunkt. Kondensierte Schwefelsäure ist im Bereich der Taupunkttemperatur hoch konzentriert und daher kaum korrosiv. Erst wenn die Wandtemperatur die Taupunkttemperatur um 10 bis 30°C unterschreitet, verursacht die nunmehr etwas verdünnte Säure starke Korrosionen.

Bei Gastemperaturen über 300°C reagiert SO<sub>3</sub> mit Na-haltigen Partikeln zu Na-Bisulfat bzw. zu Na-Pyrosulfat. Bei Abscheidung im Elektrofilter führen diese Substanzen zu Verklebungen und starker Korrosion.

Im Temperaturbereich über 300°C schützt die Sorptionsstufe durch Sorption von HCl vor Hochtemperaturkorrosion.

#### 4.2.2.1 Das quasi-trocken Verfahren

Das Sorptionsmittel, eine Sodalösung oder verdünnte Natronlauge, wird in das Abgas eingedüst. Dabei verdampft das Wasser und kühlt das Abgas ab. Gleichzeitig reagiert das Sorptionsmittel mit den Schadgasen. Zur Abscheidung der gebildeten Reaktionsprodukte werden filternde Abscheider eingesetzt (siehe 4.1.2.1 und 4.1.2.2).

Das quasi-trocken Verfahren hat sich in der deutschen Glasindustrie nicht bewährt. Aufgrund der vorliegenden Randbedingungen (zulässiger Schwefelgehalt des Brennstoffes, Sulfatgehalt des Gemenges, zulässige Emissionsgrenzwerte) konnte sich das Verfahren nicht durchsetzen [VDI 2578E, 1997].

#### 4.2.2.2 Das trocken arbeitende Verfahren

Bei diesem Verfahren wird das trockene Sorptionsmittel mittels Luftunterstützung meist in der Abgasrohrleitung zum Abgas zugemischt. Danach durchströmt das mit dem Sorptionsmittel beladene Abgas einen Reaktionsraum von unten nach oben. Die gebildeten Reaktionsprodukte und Stäube werden in einem Filter abgeschieden (siehe 4.1.2.1 und 4.1.2.2). In Tabelle 6 sind einige Beispiele für Anlagen mit trocken arbeitenden Sorptionsverfahren und Elektrofilter als Staubabscheider angeführt. Die Abscheideraten für die Schadga-

se SO<sub>2</sub>, HCl und HF sind vor allem von der Menge an eingesetztem Sorptionsmittel und der Betriebstemperatur des Elektrofilters abhängig. Direkt vergleichen lassen sich die beiden U-Flammenwannen für weißes Behälterglas. Die Anlage mit Schmelzgutvorwärmung kommt dabei mit deutlich weniger Sorptionsmittel aus, die Minderungsraten für SO<sub>x</sub> und HF sind ähnlich, während die Abscheidung von HCl bei höheren Sorptionsmitteleinsatz besser wird.

Tab. 6: Beispiele für Anlagen mit trocken arbeitenden Sorptionsverfahren in Deutschland [RENTZ et al., 1997].

Ofentyp	U-Flammenwanne mit Schmelzgutvorwärmung			U-Flammenwanne		
Brennstoff	Erdgas			Erdgas		
Glasart	weißes Behälterglas			weißes Behälterglas		
Sorptionsmittel	0,4 g/m <sup>3</sup> Ca(OH) <sub>2</sub>			3,4 g/m <sup>3</sup> Ca(OH) <sub>2</sub>		
Staubabscheidung	Elektrofilter			Elektrofilter		
Rohgastemperatur [°C]	445 / 245 (Schmelzgutvorwärmung)			445		
Reingastemperatur [°C]	225			365		
SO <sub>x</sub> , HCl-, und HF-Emissionen						
Schadgaskomponente	Rohgas [mg/m <sup>3</sup> ]	Rein-gas [mg/m <sup>3</sup> ]	Abscheide-raten [%]	Rohgas [mg/m <sup>3</sup> ]	Rein-gas [mg/m <sup>3</sup> ]	Abscheide-raten [%]
SO <sub>x</sub>	2147	835	61,1	1577	596	62,2
HCl	116,6	18,2	84,4	94,4	5,2	94,5
HF	19,1	0,37	98,1	23,0	0,57	97,5

Ofentyp	Querbrennerwanne			U-Flammenwanne		
Brennstoff	Schweröl (1,5 % Schwefel)			Erdgas		
Glasart	grünes Behälterglas			braunes Behälterglas		
Sorptionsmittel	6,4 g/m <sup>3</sup> Ca(OH) <sub>2</sub>			2,6 g/m <sup>3</sup> Ca(OH) <sub>2</sub>		
Staubabscheidung	Elektrofilter			Elektrofilter		
Rohgastemperatur [°C]	437			455		
Reingastemperatur [°C]	354			370		
SO <sub>x</sub> , HCl-, und HF-Emissionen						
Schadgaskomponente	Rohgas [mg/m <sup>3</sup> ]	Rein-gas [mg/m <sup>3</sup> ]	Abscheide-raten [%]	Rohgas [mg/m <sup>3</sup> ]	Rein-gas [mg/m <sup>3</sup> ]	Abscheide-raten [%]
SO <sub>x</sub>	2770	1678	39,4	2238	1067	52,3
HCl	62,2	4,5	92,8	159,4	21,4	86,6
HF	22,1	0,41	98,1	29,6	0,83	97,2

### 4.3 Maßnahmen zur Emissionsminderung von NO<sub>x</sub>

NO<sub>x</sub>-Emissionen entstehen in Glasschmelzöfen hauptsächlich durch thermische NO<sub>x</sub>-Bildung in der Flamme. Aus diesem Grund ist das Ausmaß der NO<sub>x</sub>-Emissionen primär abhängig von der Betriebsweise des Ofens. Einflußgrößen sind die Flammentemperatur, der Sauerstoffgehalt in der Reaktionszone und die Verweilzeit bei hoher Temperatur. Diese Faktoren sind wiederum abhängig von Betriebsparametern wie dem Luftüberschuß, der Temperatur der Verbrennungsluft, der Flammenart, der Art des Brennstoffs, der Mischung von Brennstoff und Verbrennungsluft, verschiedenen Brennerparametern, den Abmessungen des Ofenraums etc..

Bei annähernd stöchiometrischer Verbrennung im Ofen kommt es vor allem zur NO-Bildung (90%). Der Rest ist NO<sub>2</sub> während N<sub>2</sub>O im Rohgas praktisch nicht nachweisbar ist.

Für die NO<sub>x</sub>-Bildung gibt es vier Mechanismen. Drei davon hängen mit der Verbrennung zusammen (thermisch, brennstoffbezogen und radikalisch), der Vierte bezieht sich auf das Nitrat, das für bestimmte Gläser als Zusatz verwendet wird. Bei Flammentemperaturen von über 2000°C ist hauptsächlich die thermische NO<sub>x</sub>-Bildung nach dem Zeldovich-Mechanismus für die hohen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Rohgas verantwortlich.

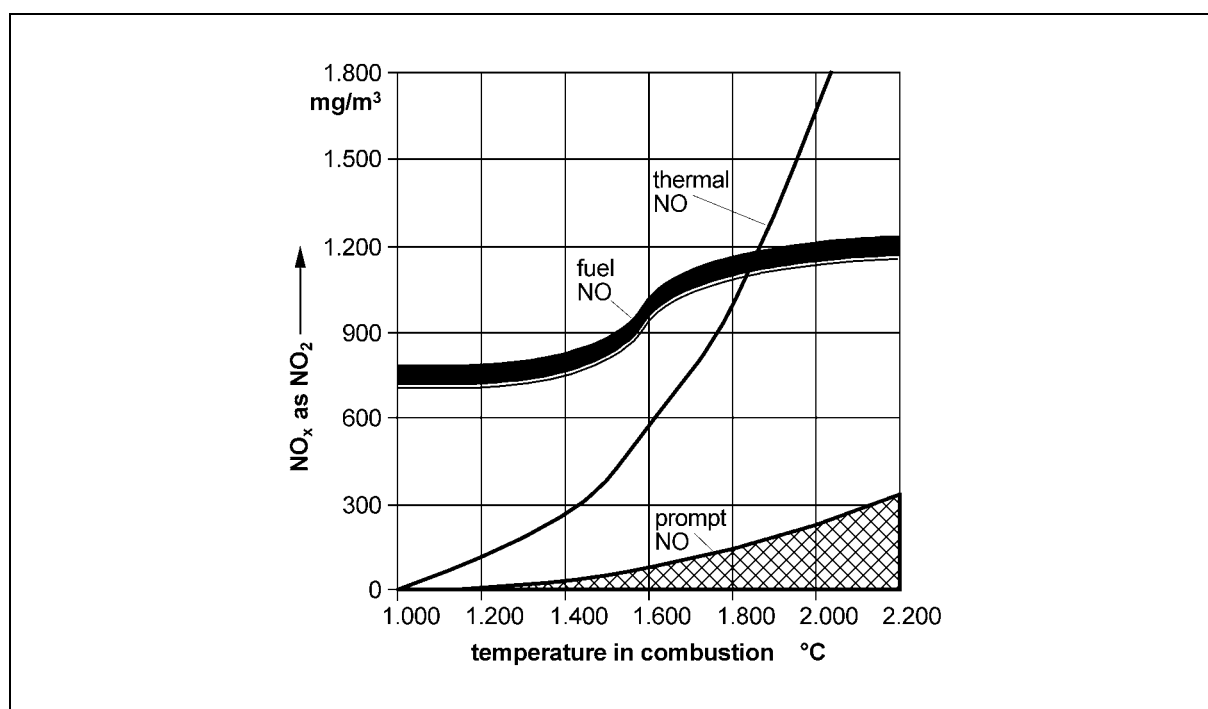


Abb. 5: Der Einfluß der Temperatur auf die NO<sub>x</sub>-Bildungsrate [KOLAR, 1990].

Für die Herstellung von Bleikristallglas oder getöntem Glas wird Natrium- oder Kaliumnitrat als Zusatz verwendet. Durch die Zersetzung des Nitrats während des Schmelzprozesses kommt es zu hohen NO<sub>x</sub>-Emissionen.

Die Ofentemperatur von Glasschmelzöfen liegt im allgemeinen zwischen 1500 und 1600 °C. Bei regenerativ beheizten Glasschmelzwannen wird die Verbrennungsluft bis ca. 1350°C, bei rekuperativ beheizten Wannen auf ca. 800°C vorgewärmt. Von der Vorwärmtemperatur der

Luft abhängig ist die Flammentemperatur und damit das Ausmaß der NO<sub>x</sub>-Emissionen. Aus diesem Grund liegen rekuperativ beheizte Wannen bezüglich der NO<sub>x</sub>-Emissionen bei niedrigeren Werten als regenerativ beheizte.

Wird Gas als Brennstoff benützt, so liegt die erreichte Flammentemperatur höher als bei der Verwendung von Heizöl. Daher liegen Gas-beheizte Schmelzwannen bezüglich der NO<sub>x</sub>-Emissionen schlechter als Öl-beheizte Wannen.

Schmelzwannen mit Endfeuerung haben eine günstigere Flammencharakteristik (= Temperaturprofil) als Querbrennerwannen und emittieren daher weniger Stickstoffoxide.

Tab. 7: NO<sub>x</sub>-Emissionen für unterschiedliche Wannentypen [FRENCH-GERMAN I., Draft, 1997].

Wannentyp / Brennstoffart	NO <sub>x</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ] bei 8% O <sub>2</sub>
Ölbeheizte Rekuperativwanne	400 - 1400
Gasbeheizte Rekuperativwanne	400 - 1600
Ölbeheizte Regenerativwanne	
• Endfeuerung	1000 - 2400
• Querbrenner	1600 - 3600
Gasbeheizte Regenerativwanne	
• Endfeuerung	1400 - 3000
• Querbrenner	1600 - 4000

#### 4.3.1 Primärmaßnahmen

Da die NO<sub>x</sub>-Bildung im wesentlichen von der Betriebsweise des Glasschmelzofens abhängt, gibt es eine Reihe von primärseitigen Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen. Diese Maßnahmen zielen insbesondere darauf ab, die Flammentemperatur und den Sauerstoffgehalt in der Reaktionszone zu vermindern.

Die Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emissionen bei Glasschmelzen auf 700 – 800 mg/m<sup>3</sup> erscheint nach den bisherigen Erfahrungen für die Hohlglasherstellung durch Primärmaßnahmen möglich, eventuell gilt das auch für die Flachglasherstellung [KIRCHER, 1998].

##### 4.3.1.1 Reduzierung des Luftüberschusses

Folgende Maßnahmen tragen zur Verringerung des Luftüberschusses bzw. zur nahstöchiometrischen Verbrennung bei:

- Minimierung der Luftzahl,
- Abdichtung des Ofens im Bereich der Spülkante und
- Abdichtung der Brenner und des Doghouses gegen Falschluff.

Die erreichbaren Minderungsraten liegen im Bereich zwischen 30 und 50 % des ursprünglichen Wertes [FRENCH-GERMAN I., Draft, 1997].

Allerdings kann eine nahstöchiometrische Verbrennung zur Erhöhung der Emissionen von anderen Schadstoffen wie SO<sub>2</sub>, CO und Ruß beitragen. Weiters kann diese Maßnahme die Produktqualität, die Ofenreise und den Primärenergieverbrauch negativ beeinflussen [FRENCH-GERMAN I., Draft, 1997].

Tab. 8:  $\text{NO}_x$ - und  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen im Rohgas einer gasbeheizten Querbrennerwanne für unterschiedliche Brennstoff / Luft Verhältnisse [SCHERER, 1994].

Brennstoff / Luft Verhältnis	$\text{NO}_x$ im Rohgas [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	$\text{SO}_2$ im Rohgas [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]
1 : 9,5	2070	750
1 : 10	2650	580
1 : 11	3340	600
1 : 13	4210	440

#### 4.3.1.2 Reduzierung der Luftvorwärmtemperatur

Die Reduzierung der Luftvorwärmtemperatur verursacht eine Absenkung der Flammentemperatur und damit eine Verringerung der  $\text{NO}_x$ -Bildung.

Diese Maßnahme läßt sich in der Praxis nur dann sinnvoll anwenden, wenn damit ein Übergang von einer regenerativen zu einer rekuperativen Luftvorwärmung verbunden ist. Da eine rekuperative Luftvorwärmung eine geringere Energieeffizienz erreicht und sich daher die Schmelzkapazität des Ofens verringert, ist damit ein erhöhter Primärenergieverbrauch verbunden. Dieser Nachteil wurde durch die Entwicklung des LoNO<sub>x</sub><sup>®</sup>-melters überwunden, der über eine Scherbenvorwärmung verfügt. Der LoNO<sub>x</sub><sup>®</sup>-melter wird in der Behälterglasproduktion eingesetzt, wo der Anteil an vorgewärmten Scherben bei über 70 % liegt.

Der spezifische Energieverbrauch für eine regenerativ beheizte Wanne liegt bei ca. 4000 kJ/kg Behälterglas (spez. Schmelzleistung 2,5 - 4,0 t/m<sup>2</sup>d), während eine rekuperativ beheizte Glaswanne bei etwa 5000 kJ/kg Behälterglas liegt (spez. Schmelzleistung 2,0 - 3,0 t/m<sup>2</sup>d) [VDI 2578E, 1997].

#### 4.3.1.3 Luftstufung

Bei einem klassischen Brenner wird Luft und Brennstoff am gleichen Ort zugeführt. Es entsteht eine Flamme mit einer zentralen, heißen und oxidierenden Zone und einer zweiten kühlen Zone am Flammenende. Die  $\text{NO}_x$ -Bildung findet vor allem in der heißen Zone statt und steigt mit der Temperatur exponentiell an (siehe Abb. 5). Bei der Luftstufung wird zur Reduzierung der Temperatur in der heißen Zone nur ein Teil der Verbrennungsluft am Brenner zugeführt.

Vier Techniken kommen bei der Luftstufung zur Anwendung:

- Luftstufung im Gehäusebrenner: Die Verbrennungsluft wird in zwei oder drei Ströme geteilt und dem Brennstoffstrom in verschiedenen Stadien der Verbrennung zugeführt.
- Luftstufung in Rekuperativwannen: Ein Teil der Verbrennungsluft wird der Heißluftleitung entnommen und stromabwärts in einem kälteren Bereich der Wanne dem Rauchgas zugemischt, so daß eine vollständige Verbrennung bei niedrigeren Temperaturen erfolgt.
- Luftstufung in regenerativen U-Flammenwannen: Ein Teil der Verbrennungsluft wird über Strahlpumpen am Kammerkopf entnommen und über Öffnungen an der Stirnwand in den Verbrennungsraum geführt. Diese Art der Luftstufung hat sich in Deutschland nicht durchgesetzt, da sich mit einfacheren und billigeren Techniken (z.B. Brennstoffstufung oder „ $\text{NO}_x$ -arme“ Brennersysteme) höhere Minderungsraten erzielen lassen [VDI 2578E, 1997].
- Oxygen Enriched Air Staging (O.E.A.S.) : Bei diesem Verfahren wird die Verbrennungsluft mit Sauerstoff angereichert. Oxygen Enriched Air Staging befindet sich in der Ent-

wicklungsphase, wird aber wahrscheinlich wegen der hohen Kosten von Sauerstoff nicht allgemein angewendet werden können.

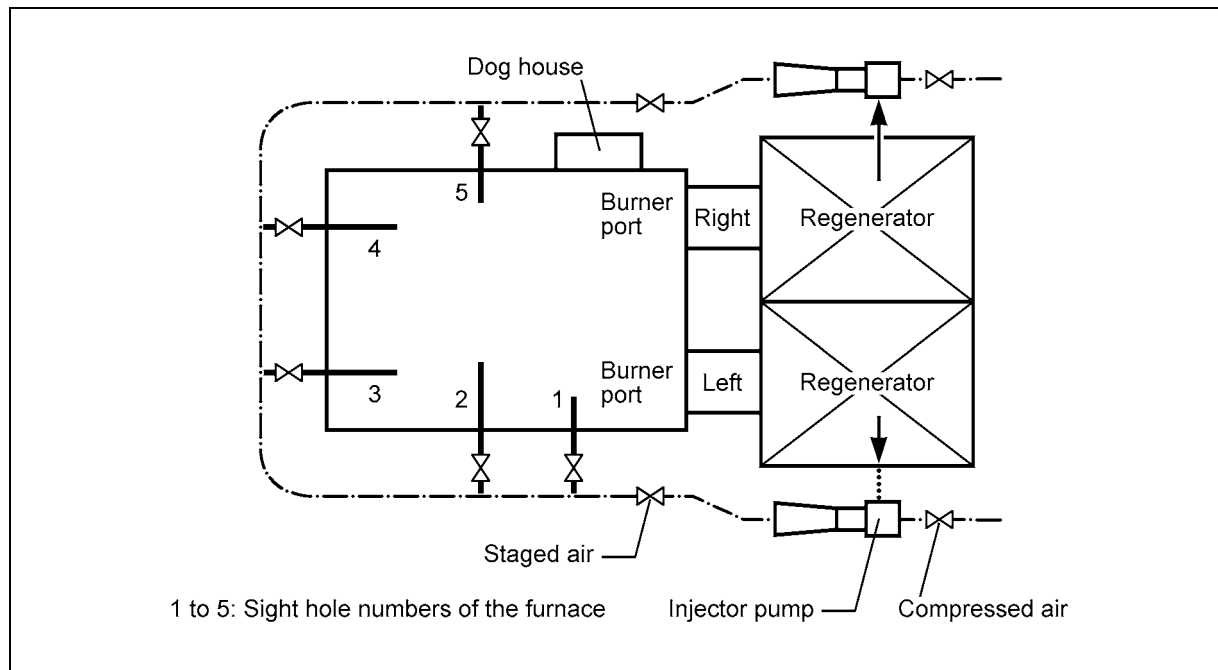


Abb. 6: Luftstufung bei einer regenerativ beheizten U-Flammenwanne [BARKLAGE-HILGEFORT, 1989].

#### 4.3.1.4 Brennstoffstufung

Ein Brennstoffmangel in der heißen Flammenzone verringert die Flammentemperatur, während die brennstoffreiche kühlere Zone reduzierend wirkt. Die dadurch gebildeten Kohlenwasserstoffradikale reduzieren  $\text{NO}$  zu molekularem Sauerstoff und Stickstoff.

Bei dieser Technik wird nur 8 bis 10 % des Brennstoffs im Brennerhals zugeführt. Der Rest wird im Ofenbereich zugeführt und gewährleistet eine vollständige Verbrennung.

Bei Anwendung der Brennstoffstufung zusammen mit anderen Primärmaßnahmen konnten die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen von ursprünglichen 1800 bis 2200  $\text{mg/m}^3$  auf Werte unter 800  $\text{mg/m}^3$  gesenkt werden [VDI 2578E, 1997].

#### 4.3.1.5 Abgas Rezirkulation

Diese Technologie ähnelt der gestuften Verbrennung, da das Ziel der Maßnahme eine Reduzierung der Flammentemperatur ist. Das Abgas wird mit Luft vermischt und als sauerstoffarmes Gas in den Verbrennungsraum rückgeführt.

Dieses Verfahren wurde an drei Anlagen getestet, wobei  $\text{NO}_x$ -Minderungsraten von 16 bis 44 % erzielt werden konnten. Allerdings ist die Umrüstung einer Anlage umständlich, weshalb diese Technologie wieder fallengelassen wurde [FRENCH-GERMAN I., Draft, 1997].

#### 4.3.1.6 Geregelt NO<sub>x</sub>-arme Brenner

Mit einstellbaren NO<sub>x</sub>-armen Brennern können in Verbindung mit anderen Primärmaßnahmen ähnliche Minderungsraten wie mit der Brennstoffstufung (siehe 4.3.1.4) erzielt werden. In manchen Bereichen wurden sogar bessere Ergebnisse erzielt, so daß bei Verwendung einstellbarer NO<sub>x</sub>-armer Brenner die installierte Brennstoffstufung wieder außer Betrieb genommen wurde. Bei rekuperativ beheizten Wannen können die Effekte einstellbarer NO<sub>x</sub>-armer Lanzen mit der Luftstufung kombiniert werden [VDI 2578E, 1997].

#### 4.3.1.7 LoNOx®- und FlexMelter®

Der LoNOx®-melter ist eine mit Heizöl und elektrisch kombiniert beheizte Schmelzwanne mit rekuperativer Luftvorwärmung und einer Scherbenvorwärmung. Die geringere Energieeffizienz einer rekuperativen Luftvorwärmung wurde für diese Anlage durch bestimmte Maßnahmen (z.B. Scherbenvorwärmung, bessere Isolierungen) so kompensiert, daß der Primärenergieverbrauch etwa einer konventionellen, regenerativ beheizten Schmelzwanne entspricht. Der LoNOx®-melter wird ausschließlich in der Behälterglasindustrie bei einem Scherbenanteil zwischen 70 und 80 % verwendet. Mit dieser Anlage können NO<sub>x</sub>-Konzentrationen unter 500 mg/m<sup>3</sup> im Rohgas erreicht werden. Zur Zeit sind in Deutschland drei LoNOx®-melter mit einer Gesamtkapazität von etwa 800 Mg/d in Betrieb [FRENCH-GERMAN I., Draft, 1997].

Eine andere Entwicklung ist der FlexMelter®, mit einer niedrigen Flammentemperatur und daher geringen NO<sub>x</sub>-Emissionen, der sowohl im kontinuierlichen als auch im diskontinuierlichen Betrieb eingesetzt wird. Sein Einsatzbereich liegt in der Glasfaser-, Kristallglas- und Spezialglasproduktion.

#### 4.3.1.8 Oxy-Fuel-Technik

Bei diesem Verfahren wird die vorgewärmte Verbrennungsluft durch reinen Sauerstoff ersetzt. Es werden daher keine Regeneratoren oder Rekuperatoren benötigt. Diese Technologie kann für kontinuierlich und diskontinuierlich betriebene Schmelzwannen verwendet werden und reduziert den Primärenergieverbrauch um 50 bis 60 %. Die Minderungsraten für NO<sub>x</sub>-Emissionen liegen bei 80 bis 95 % verglichen mit Luft-befeuerten Schmelzwannen.

Die Oxy-Fuel-Technik wird weltweit in etwa 100 Schmelzwannen angewendet (4 % der gesamten Glasproduktion). In den USA wird dieses Verfahren in 10 % der Glasschmelzöfen eingesetzt. Ökonomischen Gründe sind verantwortlich für diese Popularität: Kann Stickstoff für bestimmte Verfahren in der Produktion verwendet werden, sinken auch die Gesamtkosten für den Sauerstoff. In Deutschland sind zwei Behälterglas-Schmelzöfen in Betrieb, einige andere sind im Planungsstadium. Die Oxy-Verbrennung wird vor allem in der Glasfaser-, TV-Glas-, Behälterglas- und Spezialglasproduktion eingesetzt.

Die Vorteile dieser Technologie liegen in der hohen Effektivität der NO<sub>x</sub>-Minderung und den geringen Investitionskosten (es werden keine Regeneratoren oder Rekuperatoren benötigt). Der Umbau von einer rekuperativ beheizten Schmelzwanne in eine mit Oxy-Fuel-Feuerung ist sehr einfach durchzuführen. Außerdem verursacht diese Maßnahme einer Kapazitätserhöhung der Schmelzwanne und eine Verbesserung der Produktqualität.

Dem gegenüber stehen vor allem hohe Betriebskosten. Das liegt an den hohen Kosten von Sauerstoff und daran, daß diese Technologie nicht in allen Bereichen der Glasproduktion eingesetzt wird. Des weiteren wurde aufgrund der höheren Konzentration von flüchtigen Stoffen eine stärkere Korrosion im Oberbau des Ofens beobachtet [FRENCH-GERMAN I., Draft, 1997].

Die Oxy-Fuel-Technik wird insbesondere in den Niederlanden forciert.

#### 4.3.1.9 Elektrische Glasschmelze

Geschmolzenes Glas ist ein elektrischer Leiter und kann mittels Elektroden in einer Schmelzwanne geschmolzen werden. Diese Elektroden bestehen aus Molybdän oder Platin. In einer vollelektrischen Glasschmelze gibt es keine Verbrennung und daher keine thermische NO<sub>x</sub>-Bildung. Ein elektrischer Schmelzprozeß ermöglicht eine bessere Temperaturkontrolle verglichen mit konventionellen, regenerativen Schmelzwannen.

Die Nachteile gegenüber einem konventionell befeuerten Ofen sind die Verkürzung der Ofenreise und die limitierte Ofengröße. Weiters besteht eine Unvereinbarkeit für gewisse Glasarten mit dem Elektrodenmaterial (Korrosion). Abhängig vom regionalen Strompreis können erhöhte Energiekosten zu stark erhöhten Betriebskosten führen. In jedem Fall wird die Umweltbelastung in Richtung der Energieerzeugung verschoben.

#### 4.3.1.10 Lambda-Regelung

Diese Technik ermöglicht eine verbesserte Regelung der Luft-Brennstoff-Zufuhr. Dabei wird der Sauerstoffgehalt im Abgas z.B. über Zirkonoxidsonden gemessen.

Die Lambda-Regelung kann in kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen Wannen eingesetzt werden und erreichte z.B. in einer vormals hochbelasteten, gas-/ölbeheizten Querbrennerwanne nach der Installierung Werte von weniger als 800 mg/m<sup>3</sup> [VDI 2578E, 1997].

Tab. 9: Zusammenfassung der primären und sekundären NO<sub>x</sub>-Minderungstechnologien.

Gruppe	Erreichbare NO <sub>x</sub> -Minderungsraten	NO <sub>x</sub> -Minderungstechnologie	Status
1	bis zu 30 %	Kontrollierte Verbrennung	eingesetzt
		Geregelte Brenner	eingesetzt
2	bis zu 50 %	Luftstufung	eingesetzt, wird nicht mehr eingebaut
		OEAS	Pilotanlagen
		SNCR	eingesetzt
3	bis zu 75 %	LoNO <sub>x</sub> ®-melter	eingesetzt
		Brennstoffstufung	eingesetzt
		Elektrische Glasschmelze	eingesetzt
4	über 75 %	Pilkington 3R	eingesetzt
		Oxy-Fuel-Technik	eingesetzt
		SCR	eingesetzt
		Vollelektrische Glasschmelze	eingesetzt

#### 4.3.1.11 Optimierung der Ofenraum- und Brennergeometrie

Während des Betriebes einer Glasschmelzwanne kann durch die Auswahl der Anzahl der betriebenen Brennstoffdüsen und ihrer Anordnung zum Luftstrom eine merkliche Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Bildung erreicht werden. Die Wirkung wird dabei durch Verzögerung der Vermischung von Luft und Brennstoff erreicht.



Die Optimierung der Ofenraum- und Brennergeometrie kann im Rahmen einer Grundreparatur erfolgen.

#### 4.3.1.12 Minimierung des Salpeteresinsatzes

Durch den Nitrat-Einsatz können erhebliche NO<sub>x</sub>-Emissionen entstehen. Wenn aus Produktqualitätsgründen kein Nitrat-Einsatz erforderlich ist, sollte auf die Zusetzung von Nitraten verzichtet werden.

#### 4.3.2 Sekundärmaßnahmen

Alle sekundärseitigen Verfahren zur NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung zielen auf die Reduktion der Stickstoffoxide ab. Als Reduktionsmittel wird hauptsächlich Ammoniak verwendet, daß ohne Katalysator (SNCR-Verfahren) oder mit Katalysator (SCR-Verfahren) das vorhandene NO<sub>x</sub> zu Stickstoff und Wasser selektiv reduziert.

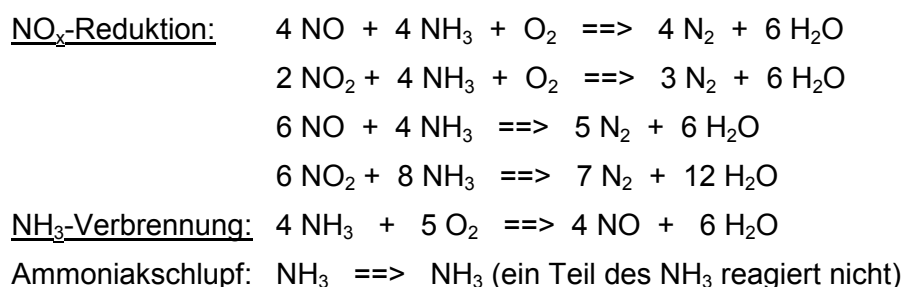
Beim Pilkington 3R-Verfahren werden die Stickstoffoxide radikalisch zu Stickstoff und Wasser gespalten.

Es ist festzustellen, daß die Lagerung und Verwendung von Ammoniak am Produktionsstandort ein potentielles Umweltrisiko in sich birgt [FRENCH-GERMAN I., Draft, 1997].

##### 4.3.2.1 Verfahren der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR-Verfahren)

Das SNCR (Selective Non Catalytic Reduction)-Verfahren ist das am häufigsten angewendete Verfahren zur NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung. Als Reduktionsmittel dient Ammoniak, das gasförmig als Ammoniak oder in Form von Ammoniakverbindungen (z.B. Harnstoff) bei 850 bis 1100°C in den Rohgasstrom eingedüst wird. Die Reaktion verläuft in diesem Temperaturbereich hinreichend schnell und bedarf keines Katalysators.

Bei der nichtkatalytischen Reduktion von NO<sub>x</sub> laufen folgende Summenreaktionen ab:



Der eingedüste bzw. freigesetzte Ammoniak reagiert mit NO<sub>x</sub> zu Stickstoff und Wasserdampf. Als unerwünschte Nebenreaktion (v.a. bei Nichteinhaltung des Temperaturfensters) verbrennt ein Teil des Ammoniaks zu NO<sub>x</sub>. Ein geringer Anteil durchströmt als "Schlupf" die Reaktionszone und findet sich in den Abgasen wieder.

Bei diesem Verfahren wird mehr als der stöchiometrische Bedarf an Ammoniak verbraucht, da die durch Verbrennung von NH<sub>3</sub> gebildeten Stickoxide zusätzlich zu den ursprünglich vorhandenen reduziert werden müssen. Die Effizienz bzw. der Einsatz dieses Verfahrens für höhere Entstickungsraten wird durch den zulässigen Schlupf begrenzt, da zu hohe NH<sub>3</sub>-Konzentrationen im Abgas unzulässig sind. Für Kesselanlagen bis zu einer Brennstoff-

wärmeleistung von 50 MW gilt in Österreich ein Grenzwert für Ammoniak von  $30 \text{ mg/m}^3$  i.N. tr. bez. auf 0 %  $\text{O}_2$  [LRV-K, BGBl 1989/19].

Beim SNCR-Verfahren fallen keine festen oder flüssigen Rückstände an.

Zur Erreichung hoher Minderungsraten und eines geringen  $\text{NH}_3$ -Schlupfes muß das Temperaturfenster eingehalten werden und gewährleistet sein, daß der  $\text{NH}_3$  gut in den Abgasstrom eingemischt wird. Das Temperaturfenster wird für regenerativ beheizte Glasschmelzwannen meist nicht erreicht. Die günstigsten Ergebnisse werden bei kleinen Rekuperativwannen erzielt.

Eine Anlage nach dem SNCR-Verfahren besteht aus der Lager- und Dosierstation für das Reaktionsmittel, den Vorrichtungen zur Reaktionsmitteleindüsung und dem im Abgasstrom im Temperaturbereich von 850 bis 1100 °C integrierten Reaktor. In den meisten Anwendungsfällen dient ein im richtigen Temperaturbereich befindlicher abgasführender Anlagenteil als Reaktor (z.B. die Rekuperativkammern bei einer rekuperativ beheizten Glaswanne). Die Eindüsung des Ammoniaks erfolgt über Eindüselanzen und wird über Ventile gesteuert. Regelgröße ist bei den bisher ausgeführten Anlagen der reingasseitig gemessene  $\text{NO}_x$ -Wert.

In Tabelle 10 sind alle im Jahre 1995 in Deutschland mit einer SNCR-Anlage ausgestatteten Glasschmelzwannen angeführt. Die Werte für rekuperativ beheizte Glasschmelzwannen sind dabei günstiger als die Werte für regenerativ beheizte Wannen.

Tab. 10: Beispiele für Anlagen mit SNCR-Verfahren in Deutschland [KIRCHER, 1995].

Anlage	1	2	3	4	5	6
Luftvorwärmung	rekuperativ	rekuperativ	rekuperativ	regenerativ	rekuperativ	regenerativ
Brennstoff	Erdgas	Erdgas	Schweröl	Erdgas/ Schweröl	Erdgas	Erdgas
Glasart	Spezialglas	Spezialglas	Behälterglas	Wasserglas	Spezialglas	Kalknatronglas
Rohgasfluß [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]	10000	10000	25000	25000	10000	20000
Einbringung des $\text{NH}_3$	abwärtsströmend Rekuperator	abwärtsströmend Rekuperator	zwischen zwei Rekuperatoren	abwärtsströmend erster Regenerator	abwärtsströmend Rekuperator	Im Regenerator
gelöster / gasförmiger $\text{NH}_3$	Gas	Gas	Gas	Lösung	Gas	Gas
Betriebsaufnahme	1989	1992	1992	1989 / 1992	1994	1994
Effizienz	84 %	86 %	75 %	50-60 %	ca. 80 %	50-60 %
$\text{NH}_3$ -Schlupf [ $\text{mg/m}^3$ ]	6	23	< 30	< 30	< 30	< 30
$\text{NO}_x$ -Konzentrationen im Reingas [ $\text{mg/m}^3$ ] (8 % $\text{O}_2$ im Reingas)	180	470	< 500	< 800	350	650

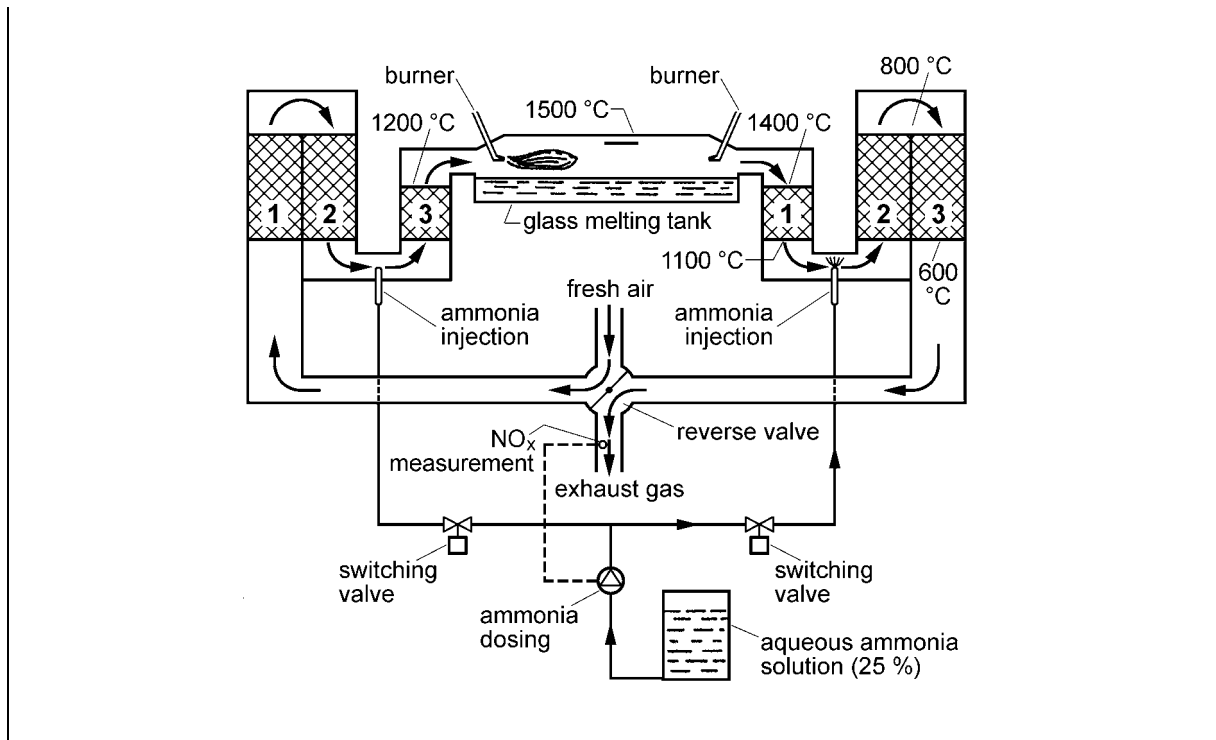


Abb. 7: SNCR-Prozeß in der Glasproduktion [KIRCHER, 1993].

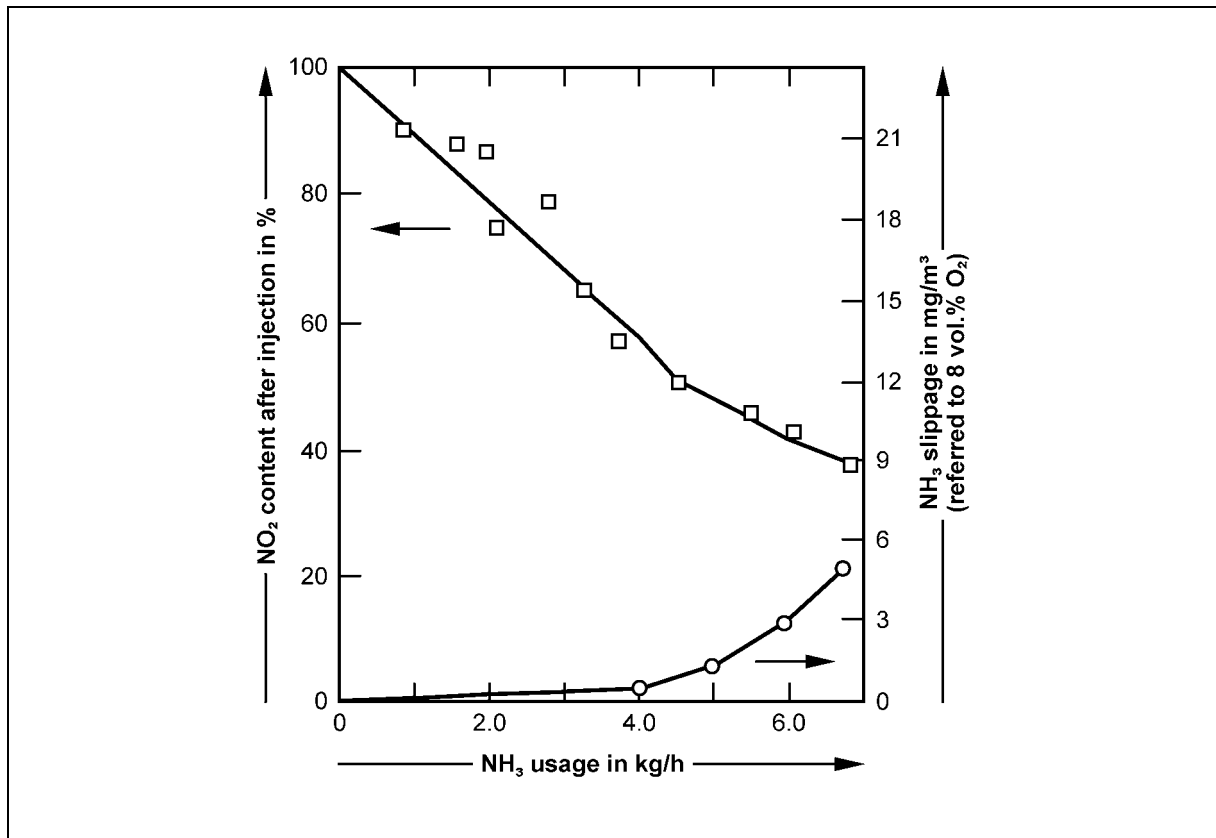


Abb. 8: Ammoniak-Schlupf und Reduktion der Stickstoffoxide als Funktion der eingingedüsten Ammoniakmenge (bei vorgegebenen Reaktor und best. Temperatur) [PABST, 1994].

#### 4.3.2.2 Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR-Verfahren)

Das SCR-Verfahren wurde Mitte der 70er Jahre in Japan entwickelt und wird in der Industrie seit etwa 10 Jahren als  $\text{NO}_x$ -Minderungsmaßnahme eingesetzt. Bei diesem Verfahren werden Stickstoffoxide in einem Temperaturbereich von 380 bis 450°C katalytisch zu Stickstoff und Wasser reduziert. Als Reduktionsmittel wird Ammoniak in druckverflüssigter Form oder als 25 %-ige wäßrige  $\text{NH}_3$ -Lösung verwendet. Als Katalysatoren können Schüttungskatalysatoren (Festbett) auf der Basis Zeolith, Titanoxid oder Spezialaktivkohle eingesetzt werden. In der Praxis durchgesetzt haben sich aber Waben- oder Plattenkatalysatoren auf der Basis Zeolith oder Titanoxid mit der aktiven Substanz Vanadiumpentoxid oder Wolframtrioxid.

Die Reduktion verläuft beim SCR-Verfahren bis zu einem Umsatz von 95 % stöchiometrisch, daher ist der Ammoniakverbrauch deutlich geringer als beim SNCR-Verfahren. Für 1 kg Stickstoffoxide, als  $\text{NO}_2$  gerechnet, werden ca. 0,38 kg Ammoniak benötigt. Mit SCR-Technologie sind Reingaswerte von 100-200  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  erreichbar.

Vor der SCR-Anlage muß das auf 350 bis 400°C gekühlte Rohgas mit einem Elektrofilter weitgehend entstaubt werden (Reingasstaubgehalt < 20  $\text{mg}/\text{m}^3$ ). Saure Abgase werden dabei ebenfalls abgeschieden. Bei Verwendung eines Gewebefilters muß in manchen Fällen die Temperatur des Abgases vor dem Katalysator wieder angehoben werden. Dies kann durch eine Wärmeschlebung vom Rohgas zum Reingas erfolgen. Bei geeigneten Abgasbedingungen können Katalysatoren auch bei einer Betriebstemperatur von ca. 280°C wirksam sein und benötigen daher keine Vorwärmung des Rohgases nach einem Gewebefilter [STUBENVOLL, 1998].

Vor dem Katalysator wird Ammoniak in Form einer Ammoniaklösung oder als reiner Ammoniak in den Abgasstrom eingedüst und mit statischen Mixern gleichmäßig im Abgas verteilt. Die einzelnen Katalysatormodule werden mit Staubbläsern vom abgelagerten Staub gereinigt. Die spezifische Katalysatorbelastung (SV-Wert) liegt etwa im Bereich von 4000 bis

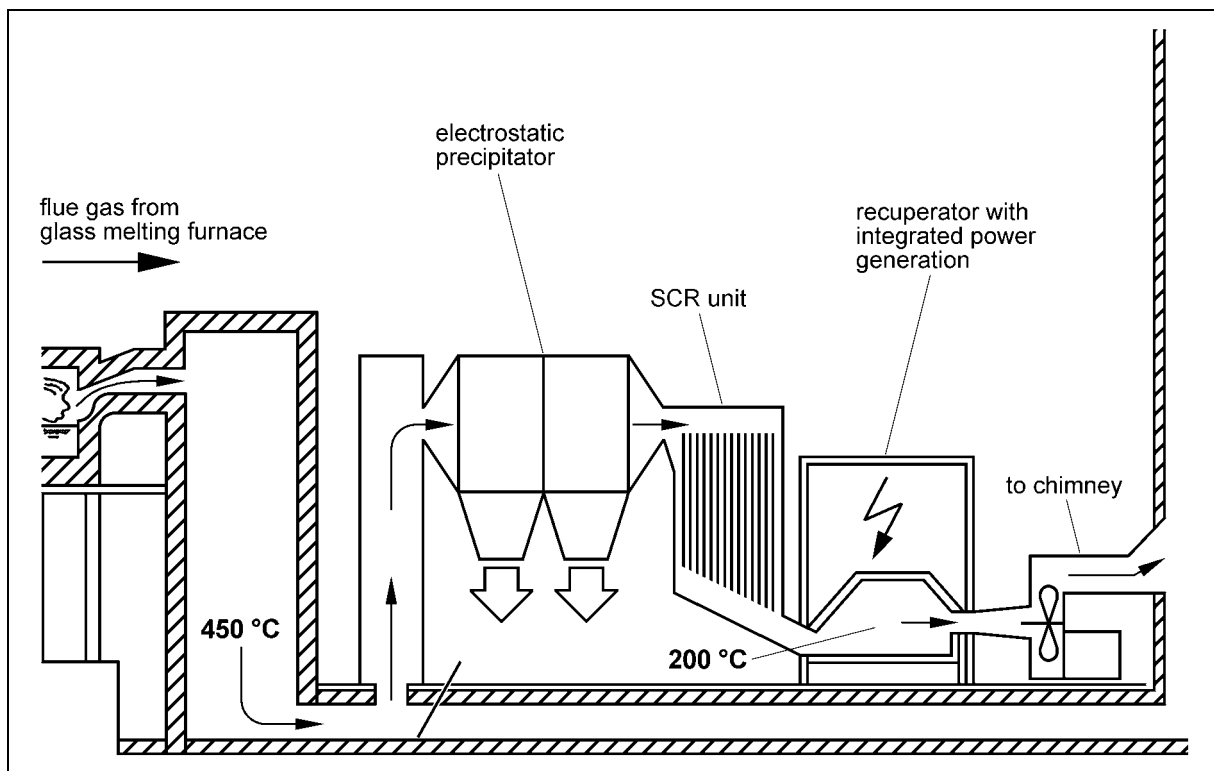


Abb. 9: Schema einer SCR-Anlage [KIRCHER, 1993].

6000 m<sup>3</sup> pro Stunde und pro Kubikmeter Katalysator (im Normzustand, feucht) [VDI 2578E, 1997]. Die erreichbaren Reingaskonzentrationen hängen dabei ausschließlich vom eingesetzten Katalysatorvolumen ab.

Die Standzeit eines Katalysators hängt vom Aktivitätsverlust während des Betriebes ab. Die Ursachen dafür sind Alterung, Vergiftung und mechanische Desaktivierung des Katalysators. Alterung bedeutet das Verschwinden der aktiven Mikrostruktur durch hohe Betriebstemperaturen (= Sinterung). Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung des Gemenges ist der Katalysator auch gefährdet, durch Katalysatorgifte desaktiviert zu werden. Bei niederen Temperaturen (< 280°C) kann es zur mechanischen Desaktivierung bzw. Verstopfung der Katalysatorporen durch gebildete Ammoniumsalze kommen. Durch die richtige Wahl der Betriebstemperatur kann daher der Aktivitätsverlust des Katalysators minimiert werden. Die erreichten Standzeiten für SCR-Katalysatoren in der Glasproduktion betragen zur Zeit bis zu vier Jahre.

In Tabelle 11 sind alle 6 im Jahre 1995 in Deutschland in Betrieb befindlichen Glasschmelzwannen mit einer SCR-Anlage zur NO<sub>x</sub>-Minderung aufgeführt. SCR-Anlagen werden hauptsächlich in der Spezialglasproduktion eingesetzt. In allen Fällen wird vor dem Katalysator ein Elektrofilter zur Entstaubung geschaltet. Die SCR-Anlagen wurden für Glasschmelzwannen ohne Salpeterläuterung auf NO<sub>x</sub>-Werte < 500 mg/m<sup>3</sup> und für Wannen mit Salpeterläuterungen für NO<sub>x</sub>-Werte < 1000 mg/m<sup>3</sup> Reingas ausgelegt [VDI 2578E, 1997].

Tab. 11: Beispiele für Anlagen mit SCR-Verfahren in Deutschland [KIRCHER, 1995].

Anlage	1	2	3	4	5	6
Luftvorwärmung	regenerativ	regenerativ	regenerativ	regenerativ	regenerativ	regenerativ
Brennstoff	Erdgas	Erdgas	Erdgas	Erdgas	Erdgas	Erdgas
Glasart	Behälterglas	Spezialglas	Spezialglas	Behälterglas	Spezialglas	Spezialglas
Rohgasfluß [m <sup>3</sup> /h]	50000	50000	40000	60000	40000	40000
gelöster / gasförmiger NH <sub>3</sub>	Lösung	Lösung	Gas	Lösung	Lösung	Gas
Katalysator (Waben)	Zeolith	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / TiO <sub>2</sub>
Katalysatorlagen	1	1	1	2	2	1
Betriebsaufnahme	1987	1989	1991	1994	1994	1994
Effizienz	55 %	75 %	70 %	76 %	k. A.	75 %
NH <sub>3</sub> -Schlupf [mg/m <sup>3</sup> ]	28	< 30	< 30	2	< 30	< 30
NO <sub>x</sub> -Konzentrationen im Reingas [mg/m <sup>3</sup> ]*	480	1000	1350	380	< 1500	< 1000

\* bei 8 % O<sub>2</sub> im Reingas

#### 4.3.2.3 Kosten der SCR-Technologie

Die Kosten für die SCR-Technologie in Reingasschaltung (nach einem Elektrofilter) wurden im Auftrag des Umweltbundesamtes von Herrn Dipl.-Ing. Stubenvoll anhand von vergleichbaren Anlagen und Referenzanlagen [FRENCH-GERMAN I., Draft, 1997] abgeschätzt.

Als Bezugsgröße für die Berechnung unterschiedlicher Anlagengrößen wurde die Abgasmenge in  $\text{Nm}^3/\text{h}$  gewählt. Die Abgasmengen von 60.000, 30.000 und 10.000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  stehen für eine große, mittlere und kleine Glaswanne bzw. Glasproduktionsmenge. Es wird davon ausgegangen, daß der Katalysator im Reingasstrom eines Elektrofilters angeordnet ist. Das eingesetzte Katalysatorvolumen und der Verbrauch an Ammoniak wurde für einen Minderungswert von 1200  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  festgelegt. Die Abgasmenge kann abhängig von der produzierten Glasart auf die Tagesproduktionsmenge umgelegt werden.

Die Investkosten sind abhängig von der Anlagengröße und umfassen die Anlagenkosten und die Montage. Im Verhältnis zur Glasproduktionsmenge sinken die Investkosten mit steigender Anlagengröße. Die Höhe der jährlichen Rückzahlung ist abhängig vom Zinssatz des Kredites. Derzeit wird für einen Bankkredit für Umweltinvestitionen ein Zinssatz von 6 % und darunter gewährt. Das Unternehmen kalkuliert dagegen mit dem „unternehmensspezifischen internen Zinssatz für betriebswirtschaftliche Investitionen“ in der Höhe von 10 %. Die Investkosten und die aus diesen Zinssätzen resultierenden jährlichen Rückzahlungen bzw. die jährlichen Gesamtkosten sind in den Tabellen 13 bis 15 angeführt. Das Investitionsvolumen für eine SCR-Anlage bei EUROGLAS (Hombourg) für eine Abgasmenge von 55.000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  betrug ca. 1.300.000 ECU (ca. 17.000.000 ATS) [PRODUCTION DE VERRE PLAT, 1997].

Die jährlichen Betriebskosten umfassen den Energieverbrauch, die Arbeitsluft, den durchschnittlichen Verbrauch an Ammoniak (in Lösung oder flüssig) und die Nachrüstung mit Katalysatoren. Die Standzeit von Katalysatoren in der Glasindustrie beträgt derzeit bis zu 4 Jahre. Als Reduktionsmittel kommt eine 25 % Ammoniaklösung zum Einsatz (siehe Tab. 13). Für eine kleine Anlage (Abgasmenge: 10.000  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ) wurden außerdem die Invest- und Betriebskosten für den Einsatz einer Ammoniaklösung bzw. von flüssigen Ammoniak verglichen (siehe Tab. 14).

Die Abgasmenge, die als Bezugsgröße für unterschiedliche Anlagengrößen dient, kann anhand von Literaturangaben auf die Tagesproduktion umgelegt werden. Für die Behälterglas-Produktion wurden die folgenden Werte abgeschätzt [FRENCH-GERMAN I., Draft, 1997]: Eine Tagesproduktion von 200 t Behälterglas entsprechen einer Abgasmenge von 20.000  $\text{Nm}^3/\text{h}$ , eine Tagesproduktion von 400 t Behälterglas einer Abgasmenge von 45.000  $\text{Nm}^3/\text{h}$ . Dies ist eine vorsichtige Abschätzung und ergibt im Mittel für eine Tonne Behälterglas eine Abgasmenge von 2550  $\text{Nm}^3$ . Diese Angaben wurden für die Abschätzung der Tagesproduktion von Behälterglas für bestimmte Abgasmengen in Tabelle 15 verwendet. Die Werte einer modernen kontinuierlich arbeitenden Referenzwanne in Österreich betragen im Jahresmittel etwa 1600  $\text{Nm}^3/\text{t}$  Behälterglas.

Tab. 12: Spezifische Kosten der SCR-Technologie.

elektrische Energie	ATS/kWh	0,89
NH <sub>4</sub> OH (25 %-ige NH <sub>3</sub> -Lösung)	ATS/kg	1,6
NH <sub>3</sub> flüssig	ATS/kg	30
Katalysator	ATS/m <sup>3</sup>	200.000

Tab. 13: Wesentliche Positionen der Kosten einer SCR-Anlage für unterschiedliche Abgasmengen (25 %-ige NH<sub>3</sub>-Lösung; jährliche Betriebsdauer: 8760 h).

Abgasmenge	Nm <sup>3</sup> /h	60.000	30.000	10.000
<b>Katalysator</b> (durchschnittliche Standzeit: 5 a; Druckverlust: 12 mbar)				
Katalysatorvolumen	m <sup>3</sup>	10	5	2
Kosten für Katalysatortausch	ATS/a	400.000	200.000	80.000
<b>Energieverbrauch</b>				
anteiliger Energieverbrauch des Saugzuges	kWh/h	59	29	10
Verbrauch ohne Saugzug	kWh/h	30	20	10
durchschnittlicher Gesamtverbrauch (Normalbetrieb)	kWh/h	89	49	20
Beurteilungswert	ATS/a	694.000	382.000	156.000
<b>NH<sub>4</sub>OH-Verbrauch</b> (als 25 %-ige NH <sub>3</sub> -Lösung)				
durchschnittlicher Verbrauch (bezogen auf Betriebspunkt für Betriebsmittelgarantie)	kg/h	106	53	18
Beurteilungswert	ATS/a	1.486.000	681.000	252.000
<b>jährliche Betriebskosten</b>	<b>ATS/a</b>	<b>2.580.000</b>	<b>1.263.000</b>	<b>488.000</b>
<b>Investkosten</b>	<b>ATS</b>	<b>15.000.000</b>	<b>10.000.000</b>	<b>5.000.000</b>
<b>jährliche Rückzahlung (6 % Zinsen)</b> (Laufzeit 10 Jahre)	<b>ATS/a</b>	<b>2.038.000</b>	<b>1.359.000</b>	<b>679.000</b>
<b>beurteilte Gesamtkosten (6% Zinsen)</b>	<b>ATS/a</b>	<b>4.618.000</b>	<b>2.622.000</b>	<b>1.167.000</b>

Für eine kleine Anlage für eine Abgasmenge von 10.000 Nm<sup>3</sup>/h wurden die Invest- und Betriebskosten für den Einsatz einer Ammoniaklösung bzw. von flüssigen Ammoniak verglichen (siehe Tab. 14). Bei Einsatz von Ammoniak in flüssiger Form verringern sich die Investitionskosten um die Einsprühanlage. Trotz der geringeren Investitionskosten der Anlage sind die beurteilten jährlichen Gesamtkosten wegen der hohen Betriebskosten beträchtlich höher als bei Verwendung einer Ammoniaklösung. Die hohen Betriebskosten liegen am hohen Preis für Ammoniak der in flüssiger Form fast 5-mal so viel kostet wie in gelöster Form (siehe Tab. 12).

Tab. 14: Vergleich der Kosten für eine SCR-Anlage mit 25 %-iger NH<sub>3</sub>-Lösung oder flüssigen NH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel (Abgasmenge: 10.000 Nm<sup>3</sup>/h; jährliche Betriebsdauer: 8760 h).

Reduktionsmittel		25 %-ige NH <sub>3</sub> -Lösung	NH <sub>3</sub> flüssig
<b>Katalysator</b> (durchschnittliche Standzeit: 5 a; Druckverlust: 12 mbar)			
Katalysatorvolumen	m <sup>3</sup>	2	2
Kosten für Katalysatortausch	ATS/a	80.000	80.000
<b>Energieverbrauch</b>			
anteiliger Energieverbrauch des Saugzuges	kWh/h	10	10
Verbrauch ohne Saugzug	kWh/h	10	10
durchschnittlicher Gesamtverbrauch (Normalbetrieb)	kWh/h	20	20
Beurteilungswert	ATS/a	156.000	156.000
<b>NH<sub>4</sub>OH-Verbrauch</b> (als 25 %-ige NH <sub>3</sub> -Lösung)			
durchschnittlicher Verbrauch (bezogen auf Betriebspunkt für Betriebsmittelgarantie)	kg/h	18	
NH <sub>3</sub> flüssig	kg/h	-	4
Beurteilungswert	ATS/a	252.000	1.051.000
<b>jährliche Betriebskosten</b>	<b>ATS/a</b>	<b>488.000</b>	<b>1.287.000</b>
<b>Investkosten</b>	ATS	5.000.000	3.000.000
<b>jährliche Rückzahlung (6 % Zinsen)</b> (Laufzeit 10 Jahre)	ATS/a	679.000	408.000
<b>beurteilte Gesamtkosten (6% Zinsen)</b>	<b>ATS/a</b>	<b>1.167.000</b>	<b>1.695.000</b>



In Tabelle 15 ist eine Zusammenfassung der errechneten Kosten für unterschiedliche Abgasmengen angeführt. Außerdem wurde anhand der Jahresproduktion abgeschätzt wie hoch die zusätzlichen Kosten (= Anhaltswerte) für eine Tonne Behälterglas bei Einbau einer SCR-Anlage sind.

Tab. 15: Zusammenfassung der Kosten für die SCR-Technologie für unterschiedliche Anlagengrößen. Abschätzung der zusätzlichen Kosten für eine Tonne Behälterglas bei Verwendung der SCR-Technologie.

Abgasmenge	Nm <sup>3</sup> /h	60.000	30.000	10.000	10.000
geschätzte Tagesproduktion (Behälterglas)	t/d	530	280	100	100
Jahresproduktion (Betriebsdauer: 8760 h)	t/a	193.000	102.000	36.000	36.000
Reduktionsmittel	NH <sub>3</sub>	25 %-ige Lösung	25 %-ige Lösung	25 %-ige Lösung	flüssig
<b>Investkosten</b>	<b>ATS</b>	<b>15.000.000</b>	<b>10.000.000</b>	<b>5.000.000</b>	<b>3.000.000</b>
<b>jährliche Betriebskosten</b>	<b>ATS/a</b>	<b>2.580.000</b>	<b>1.263.000</b>	<b>488.000</b>	<b>1.287.000</b>
<b>beurteilte Gesamtkosten (6 % Zinsen)</b>	<b>ATS/a</b>	<b>4.618.000</b>	<b>2.622.000</b>	<b>1.167.000</b>	<b>1.695.000</b>
<b>Mehrkosten pro Tonne Behälterglas</b>	<b>ATS/t</b>	<b>23,9</b>	<b>25,7</b>	<b>32,4</b>	<b>47,1</b>

Die von der FEVE (Fédération Européenne du Verre d'Emballage - Vereinigung der europäischen Behälterglas Hersteller) angegebenen zusätzlichen Kosten für eine Tonne Behälterglas bei Einbau einer SCR-Anlage (bei vorhandener Entstaubungsanlage) liegen deutlich höher [CPIV, Draft, 1998]: für eine Tagesproduktion von 600 t (Querbrennerwanne) werden Kosten von 46,2 ATS/t angegeben, für eine Tagesproduktion von 350 t (U-Flammenwanne) 41,7 ATS/t und für eine Tagesproduktion von 50 t liegen die zusätzlichen Kosten bei 119 ATS/t Behälterglas.

Die durchschnittlichen Produktionskosten pro Tonne Glas betragen nach dem Jahresbericht der Österreichischen Glasindustrie (1994):

- Verpackungsglas: 5.500 ATS/t
- Flachglas: 6.700 ATS/t
- Wirtschaftsglas: 34.000 ATS/t

Die Gesamtemissionen an Stickoxiden der Österreichischen Glasindustrie betragen im Jahr 1996 1262 t (nach der Österreichischen Luftschadstoffinventur). Die jetzigen durchschnittlichen Emissionswerte von ca. 1400 mg/Nm<sup>3</sup> könnten durch Einsatz der SCR-Technologie auf 200 mg/Nm<sup>3</sup> abgesenkt werden. Durch diese Maßnahme könnten die jährlichen Stickoxid-Emissionen der österreichischen Glasindustrie auf ca. 210 t, also um etwa 83 %, gesenkt werden.

#### 4.3.2.4 Das Pilkington 3R-Verfahren

Bei diesem Verfahren werden die Brenner in der Glasschmelzwanne auf nahstöchiometrische Verbrennung eingestellt. Auf der abziehenden Abgasseite, beim Eintritt in den Regenerator, wird ein Sekundärbrennstoff (6 – 9 %) eingespritzt, der unter Sauerstoffmangel pyrolysiert und Kohlenwasserstoffradikale bildet. Diese Radikale spalten die Stickstoffoxide in Stickstoff und Wasser. Die nicht verbrannten Brennstoffanteile werden anschließend unterhalb des Regeneratorbesatzes bei niedrigeren Temperaturen durch gezielte Zugabe von Luft zu Kohlendioxid verbrannt. Die dabei entstehende Energie kann in einem nachgeschalteten Abhitzekegel größtenteils wieder zurückgewonnen werden.

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der billigen und einfachen Installation, den geringen Betriebskosten und den hohen  $\text{NO}_x$ -Minderungsraten. Ein Nachteil ist der geringe Mehrverbrauch von Brennstoff verglichen mit einer konventionell beheizten Schmelzwanne. Derzeit wird untersucht, ob die eingesetzten Feuerfestmaterialien den teilweise stark reduzierenden Abgasbedingungen standhalten.

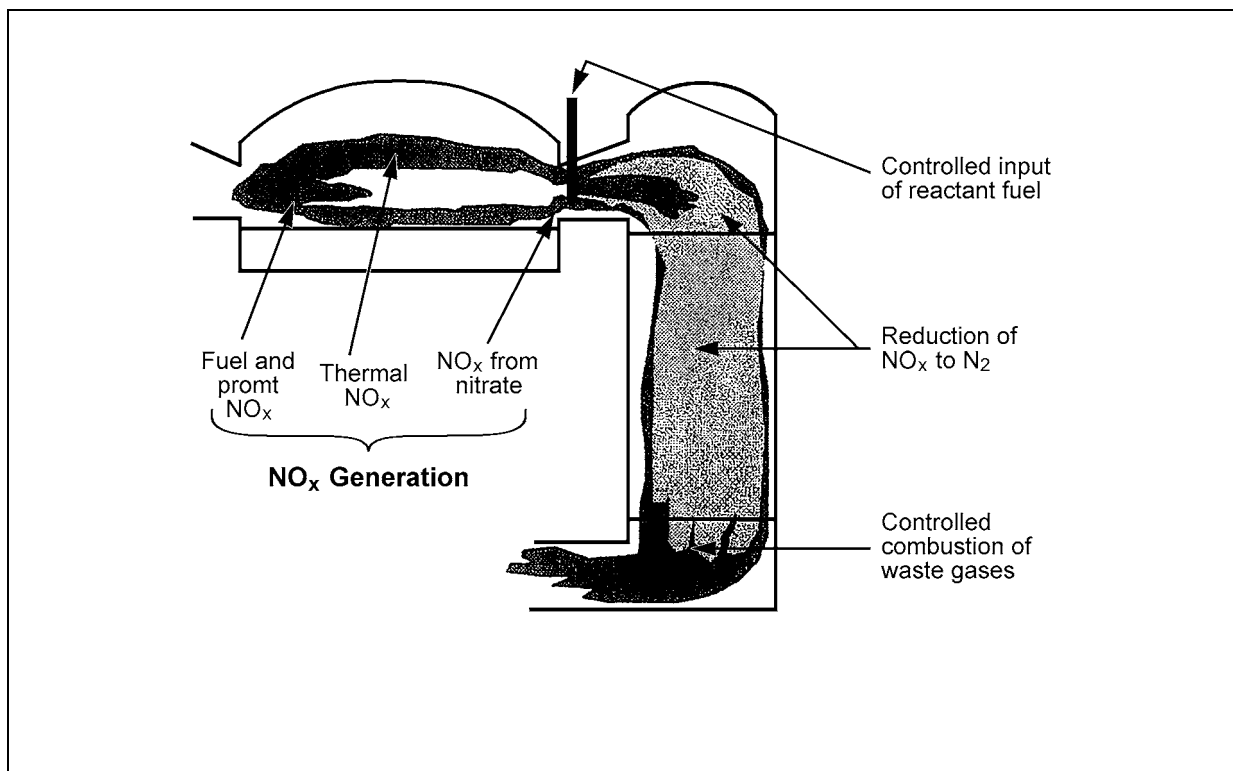


Abb. 10: Schematische Darstellung des Pilkington 3R-Verfahrens [QUIRK, 1997].

#### 4.3.2.5 Wanderbettadsorber mit Aktivkoks und/oder Aktivkohle

Dieses Adsorptionsverfahren dient zur Abscheidung von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_x$ , Schwermetallen und organischen Verbindungen nach Kraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen und Industrieanlagen. In der Glasproduktion wurde diese Technik bisher nicht eingesetzt [CLEVE, 1996].

Für die Schadstoffe wirken folgende Abscheidemechanismen bei Herdofenkoks:

- SO<sub>2</sub> Chemisorption zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Sulfatbildung mit Asche
- HCl Adsorption und Chloridbildung mit Asche
- HF Adsorption und Fluoridbildung mit Asche
- PCDD/F Adsorption und Filtration
- NO<sub>x</sub> Katalytische Reduktion von NO<sub>2</sub> und NO durch Ammoniak

Die Aktivkoksanlagen sind als Gegen- oder Kreuzstromadsorber ausgeführt und arbeiten bei einer Betriebstemperatur von 90 bis 150°C. Durch eine Vorbehandlung wie Dotieren mit Schwefel können die Eigenschaften von Aktivkohlen hinsichtlich der Abscheidung bestimmter Schadstoffe beeinflusst werden.

Durch diese Maßnahme können NO<sub>x</sub>-Konzentrationen von 150 bis 200 mg/m<sup>3</sup> im Reingas erreicht werden.

Aufgrund der hohen Kosten wird sich dieses Verfahren in der Glasindustrie wahrscheinlich nicht durchsetzen.

## 4.4 Emissionen von Halogenen

Halogenhaltige Emissionen aus der Glasschmelze können gasförmig oder fest sein, wobei letztere als Halogensalze mit dem Staub entweichen.

### 4.4.1 Fluor

Eine große Anzahl von Rohstoffen für die Glasproduktion weist fluoridhaltige Verunreinigungen auf. Für die Produktion von Trübglass und einigen Spezialgläsern müssen Fluoride eingesetzt werden, die eine HF-Konzentration von bis zu 2 g/m<sup>3</sup> im Rohgas verursachen können. Durch den Altglaseinsatz und das Filterstaubreycling hat der Fluoridgehalt im Rohgas von Glasschmelzwannen in den letzten Jahren teilweise zugenommen. Der HF-Gehalt im Rohgas liegt bei den derzeit verwendeten Rohstoffen im Bereich zwischen 4 und 45 mg/m<sup>3</sup> [VDI 2578E, 1997].

Ein Teil des Fluorids wird in der Glasschmelze gebunden, der Rest entweicht mit den Abgasen als Fluorwasserstoff.

Flüchtige Fluorverbindungen werden in einer kombinierten Abgasreinigungsanlage durch Absorption und anschließende Entstaubung abgeschieden (siehe 4.1.2). Es werden Emissionswerte unter 5 mg/m<sup>3</sup> erreicht.

### 4.4.2 Chlor

Ein Großteil der Glasrohstoffe ist mit Spuren von Chlorid verunreinigt (insbesondere Soda), die in der Glasschmelze verdampfen und in Form von gasförmigen, anorganischen Chlorverbindungen entweichen. Durch das Absenken des NaCl-Gehaltes in der deutschen Soda von 0,25 % auf < 0,15 % hat der HCl-Gehalt im Rohgas in den letzten Jahren abgenommen. Außerdem wird NaCl für bestimmte Gläser als Läutermittel verwendet. In ungünstigen Fällen

können die HCl-Konzentrationen im Rohgas bis zu  $120 \text{ mg/m}^3$  betragen. Die HCl-Konzentrationen im Rohgas von Floatglaswannen betragen zur Zeit zwischen 28 und  $40 \text{ mg/m}^3$  und in der Behälterglasindustrie zwischen 35 und  $60 \text{ mg/m}^3$  [VDI 2578E, 1997].

Ein Teil des Chlorids wird in das Glas eingebunden. Der Großteil entweicht dampfförmig als HCl, ein kleiner Anteil auch staubförmig als NaCl.

Flüchtige anorganische Chlorverbindungen werden in einer kombinierten Abgasreinigungsanlage durch Absorption und anschließende Entstaubung abgeschieden (siehe 4.1.2). Es werden Emissionswerte unter  $30 \text{ mg/m}^3$  erreicht.

#### 4.5 Schwermetalle und Spurenelemente

Der Gehalt von Schwermetallen und Spurenelementen in den staubförmigen Abgasen hängt von der Art des verwendeten Brennstoffes, der Glasart und dem Einsatz an Rücklaufschichten ab.

Vanadium und Nickel stammen aus der Heizölasche. Chromoxid wird bei Grün Glas zum Färben verwendet. Selen und Arsen wird zur Entfärbung verwendet und verdampft zu 90 % bei Temperaturen über  $80^\circ\text{C}$ . Blei und Cadmium können über Metall- oder Kunststoffverunreinigungen sowie Emailfarbreste in die Glasschmelze eingeschleppt werden. Blei, Arsen oder Antimon werden in der Produktion von Bleikristallglas eingesetzt. Barium wird in der TV-Glaserzeugung eingesetzt.

Tab. 16: Rohgaskonzentrationen von Schwermetallen und Spurenelementen, bezogen auf 8 %  $\text{O}_2$  [VDI 2578E, 1997].

Schwermetall	Behälterglas [ $\text{mg/m}^3$ ]	Flachglas [ $\text{mg/m}^3$ ]	Bleikristallglas [ $\text{mg/m}^3$ ]
Vanadium	$\leq 4$	$\leq 2$	-
Nickel	$\leq 0,5$	$\leq 0,4$	-
Chrom	$\leq 3$	-	-
Selen	$\leq 1$	-	-
Selen (Weißglas)	$\leq 14$	-	-
Blei	$\leq 4$	$\leq 1$	$\leq 700$
Cadmium	$\leq 0,3$	$\leq 0,1$	-
Antimon	k. A.	-	$\leq 10$
Arsen	k. A.	-	$\leq 20$

## 4.6 Glasherstellung in Österreich

Nach Angaben des Fachverbandes der Österreichischen Glasindustrie (Jahresbericht 1994) wurden rund 435.000 Tonnen Glas in Österreich produziert (ohne Veredelung), davon 29.000 t Flachglas, 315.000 t Verpackungsglas, 10.000 t Wirtschaftsglas und 8.000 t Beleuchtungsglas sowie kleinere Mengen Glasperlen, Glasschmucksteine und Bijouteriegüter. Im Jahresdurchschnitt waren 7.393 Personen in der österr. Glasindustrie beschäftigt (inkl. Veredelung). Der Produktionswert betrug in diesem Jahr 8,86 Mrd. ATS.

Der Produktionswert der Österreichischen Glasindustrie betrug im Jahr 1996 10,345 Mrd. ATS (+ 0,2 %; berechnet nach der neuen EU-Konjunkturstatistik). Der Exportanteil davon lag bei 7,58 Mrd. ATS. In der Glasindustrie waren in diesem Jahr durchschnittlich 7,409 Personen beschäftigt.

In Österreich werden Verpackungsglas/Hohlglass, Flachglas, Wirtschaftsglas, Glaswolle und Beleuchtungsglas sowie Glasperlen, Glasschmucksteine und Bijouteriegüter hergestellt. Zum Erschmelzen des Gemenges werden vor allem U-Flammenwannen mit regenerativen Wärmetauschern (WT) verwendet, daneben werden Querbrennerwannen mit rekuperativen WT und elektrisch beheizte Wannen (E-Wannen) eingesetzt. Die Kapazität der Glaswannen liegt zwischen 20 und 250 Tonnen Glas pro Tag. Der Großteil der betriebenen Wannen hat eine Kapazität von kleiner als 100 t/Tag.

Die Glaswannen werden mit Erdgas oder elektrisch beheizt. Eine Abwärmenutzung durch Wärmeauskopplung (Abgase nach E-Filter) wird bei einigen Betrieben durchgeführt.

Nach Ablauf der Übergangsfrist für die Glasanlagen-VO (BGBI 1994/498, siehe Anhang) im Jahr 1999 ist ein Staubgrenzwert von 50 mg/Nm<sup>3</sup> einzuhalten. Die mittels E-Filter und Gewebefilter erreichbaren Staubkonzentrationen liegen unter 15 mg/Nm<sup>3</sup>.

Mit primärseitigen Maßnahmen sind NO<sub>x</sub>-Werte von 700 bis 800 mg/Nm<sup>3</sup> erreichbar [Kircher, 1998]. Aus der Sicht des Umweltbundesamtes ist der Einsatz der Katalysatortechnik als Stand der Technik zu bezeichnen. Mit dieser Sekundärmaßnahme sind Emissionswerte von 100 bis 200 mg/Nm<sup>3</sup> erreichbar.

Folgende Fragestellungen wurden beim ersten Treffen des österreichischen Arbeitskreises betreffend die Technical Working Group „Glass“ in Sevilla (EU-BAT) erörtert:

### **Altglas:**

In Österreich liegt die Recyclingquote für Altglas derzeit bei ca. 77 %, das entspricht einem Wiedereinsatz von ca. 200.000 t Sammelaltglas.

Die Sortierung erfolgt in Österreich am Standort.

### **Wird der Glasbruch vor Einbringen in die Wanne vorgewärmt?**

In den Anlagen in Österreich erfolgt keine Vorwärmung der Scherben. Es sind aber Anlagen in Deutschland und in der Schweiz bekannt, in denen eine Vorwärmung von Scherben oder Scherben und Gemenge erfolgt.

### **Gibt es Probleme mit Abfällen im Sammel-Altglas?**

- Organische Verunreinigungen im Altglas führen zu einem erhöhten Sauerstoffbedarf beim Schmelzprozeß und zu Emissionen an organischem C.

- Ein technisches Problem stellt das Abtrennen von Keramik und Steinen dar. Werden diese Stoffe nicht vorher ausgeschieden, gelangen sie mit den Scherben in den Brecher und anschließend in die Wanne. Die Keramikabscheider basieren auf optischen Methoden und in Abhängigkeit vom Wirkungsgrad kommt es zur Erhöhung des Ausschusses bei der Produktion. Als Qualitätskriterium wird die Einschlußzahl (Stück pro Tonne Glas) herangezogen.

### **Gibt es Probleme mit Schwermetallen o. a. Stoffen im Sammel-Altglas?**

Die Begrenzung des Bleigehaltes im Glas nach der Richtlinie 94/62/EG (RL über Verpackungen) auf 250 ppm ist derzeit mit einzelnen Ausreißern möglich. Ab dem 30. Juni 2001 gelten 100 ppm Blei im Glas. Dieser Wert erscheint laut Dir. Buchberger nach derzeitigem Stand bei hohen Recyclingquoten (über 50 %) nicht einhaltbar.

### **Emissionsmessung:**

Folgende Parameter werden in der Abluft einiger Anlagen kontinuierlich gemessen: Staub, O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub>. Diskontinuierlich gemessene Parameter in der Abluft sind HCl, HF und einige Schwermetalle.

Die Emissionsgrenzwerte für Abwasser sind in einer Verordnung festgelegt (BGBl 1995/888, siehe Anhang). Das Kühlwasser ist meist nur thermisch belastet. Die Abschlammwässer gehen über einen Ölabscheider in die kommunale Kläranlage oder in die weitere Aufbereitung vor Einleitung in ein Gewässer.

Als Abfall fallen Filterstaub, Regeneratorstaub, Ölabscheiderinhalt und der Wannenausbruch an.

### **E-Wannen:**

Derzeit gibt es in Österreich 3 E-Wannen. Die Kapazitäten liegen für eine bei 75 t/Tag und für die anderen beiden bei 20 – 30 t/Tag. Diese Wannen werden für die Herstellung von Bleiglas, Glaswolle und Spezialglas verwendet. Herstellerfirmen der E-Wannen sind Sorg, Grob und Horn. Folgende Gründe werden von den Betreibern für den Einsatz von E-Wannen angegeben: Wannengeometrie, Gemengeaufgabe (cold top), Stromverbrauch/Preis, spezifischer Energieverbrauch, Luftemissionen (NO<sub>x</sub>-Emissionen).

### **NO<sub>x</sub>-Werte:**

Der Grenzwert für Stickoxide in der Verordnung für Glasanlagen von 1994 liegt bei 1500 mg/Nm<sup>3</sup> (BGBl 1994/498, siehe Anhang). Derzeit werden in Österreich für U-Flammenwannen nur mit Primärmaßnahmen Werte von 900 – 1100 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht (diskontinuierlich gemessen). Bei kontinuierlicher Messung werden Werte von 1100 – 1300 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht.

Bei E-Wannen liegen die NO<sub>x</sub>-Emissionswerte derzeit bei 15 mg/Nm<sup>3\*</sup>, mit Nitratläuterung (Bleiglas) bei 240 mg/Nm<sup>3\*</sup>.

\*Durchschnittswert von mehreren Halbstundenmittelwerten, Einzelmessungen.

## 5 GESETZLICHE RAHMENBEDINGUNGEN FÜR EMISSIONEN FÜR ANLAGEN ZUR GLASERZEUGUNG

Im europäischen Raum werden zumeist Schadstoffe wie Staub, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und Schwermetalle begrenzt. Unterschiede ergeben sich hinsichtlich der Höhe der einzelnen Grenzwerte und deren Definitionskriterien, woraus ebenfalls ein maßgeblicher Einfluß auf das tatsächliche Emissionsniveau resultiert. Außerdem werden unterschiedliche Schwermetalle begrenzt, so daß nicht von einem einheitlichen europäischen Standard gesprochen werden kann. In Ländern mit relativ hohen Standards im Umweltschutz wie den Niederlanden, Dänemark und Österreich erfolgt jedoch zumeist eine Orientierung an den Regelungen der Deutschen Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft).

Die Grundlagen für eine einheitliche Regelung für den europäischen Raum wurden mit der EU-Richtlinie „Bekämpfung der Luftverunreinigungen durch Industrieanlagen“ [84/360/EWG] gelegt. Diese Richtlinie legt jedoch keine technischen Standards fest, sondern sieht vor, daß solche vom Rat auf Vorschlag der Kommission zu bestimmen sind.

Die gesetzlichen Regelungen für Emissionsbegrenzungen im anglikanischen Raum sind in der Regel nach dem Prinzip „Integrated Pollution Control“ gestaltet, das ähnlich der EU-IPC-Richtlinie laufende Verbesserungen bei der Emissionsminderung vorsieht. Die Betreiber werden verpflichtet die beste verfügbare Technologie anzuwenden, sofern sie wirtschaftlich zumutbar ist.

Tab. 17: SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionsgrenzwerte für Glasschmelzöfen für verschiedene europäische Länder.

Staat	SO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]
Österreich	500	500 – 1500
Deutschland	200 – 1800	500 – 1600
Niederlande	400	1200 – 2500
Italien	1100 – 1800	1200 – 3500
Belgien	500	500
Luxemburg	500	500
Schweiz	500	2,5 – 6,5 kg/t
United Kingdom	750 – 1750	2700

### 5.1 Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in Österreich

Anlagen zur Glaserzeugung unterliegen in Österreich dem anlagenrechtlichen Regime der Gewerbeordnung. Eine nähere Festschreibung des zulässigen Ausmaßes der Emissionen von Anlagen zur Glaserzeugung ist in der „498. Verordnung des Bundesministers für wirtschaftliche Angelegenheiten über die Begrenzung der Emissionen von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Glaserzeugung“ (BGBl 1994/498, siehe Anhang) geregelt.

Die Behörde hat die Aufgabe, die Emissionen von Luftschadstoffen nach dem Stand der Technik zu begrenzen (nach § 77 Abs. 3 GewO).

Tab. 18: Emissionsgrenzwerte für Glasschmelzöfen in Österreich (BGBl 1994/498, siehe Anhang).

Luftschadstoffemissionen		Glasschmelzöfen	Emissionsgrenzwerte <sup>5)</sup> [mg/m <sup>3</sup> ] (trocken, 0°C, 1013 hPa)
Staubförmige Emissionen			50
	Cadmium <sup>1),2)</sup>		0,1
	Arsen <sup>1),2)</sup>	Anlagen zur Erzeugung von Bleiglas	0,5
		Sonstige Anlagen	0,1
	Kobalt, Nickel und Selen <sup>1),2)</sup>		1
Antimon, Blei, Chrom, Kupfer und Mangan <sup>2)</sup>		5	
Schwefeldioxyde als SO <sub>2</sub>			500
HF			5
HCl			30
Stickstoffoxide als NO <sub>x</sub>		U-Flammen – Glaswannen mit regenerativer oder keramischer rekuperativer Luftvorwärmung <sup>3)</sup>	1500
		Querbrennerglasswanne mit regenerativer oder keramischer rekuperativer Luftvorwärmung <sup>3)</sup>	1500
		Glaswannen mit sonstiger rekuperativer Luftvorwärmung <sup>3)</sup>	900
		Hafenöfen und Tageswannen <sup>4)</sup>	800
		Sonstige Schmelzeinrichtungen	500

- 1) Die Summe der Massenkonzentrationen der markierten Stoffe darf 1 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.
- 2) Die Summe der Massenkonzentrationen der markierten Stoffe darf 5 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.
- 3) bezogen auf 8 % O<sub>2</sub>.
- 4) bezogen auf 13 % O<sub>2</sub>.
- 5) Es sind mindestens drei Halbstundenmittelwerte zu bestimmen. In mindestens einem Bezugszeitraum für einen Meßwert muß jener Betriebszustand gegeben sein, der die stärkste Emission verursacht. Das abgesaugte Abgasvolumen darf jenes Ausmaß nicht überschreiten, das technisch und betrieblich unvermeidlich ist.

Bei Verwendung von Altglas für die Glasherstellung muß darauf geachtet werden, daß Glas eine Schwermetalsenke ist bzw. daß sich im Recyclingglas Schwermetalle anreichern. Nach



der VERPACKUNGSVERORDNUNG [BGBl 1996/648] dürfen die Konzentrationen von Blei, Kadmium, Quecksilber und Chrom VI im Glas kumulativ die folgenden Werte nicht überschreiten:

1. 600 Gewichts-ppm ab dem 30. Juni 1998;
2. 250 Gewichts-ppm ab dem 30. Juni 1999;
3. 100 Gewichts-ppm ab dem 30. Juni 2000;

Die Luftreinhalteverordnung (BGBl 1994/498) und die Abwasserverordnung (BGBl 1995/298) befinden sich im Anhang.

## 5.2 Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in Deutschland

Die gesetzliche Grundlage für Emissionsgrenzwerte in Deutschland ist das Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) sowie die darauf basierenden Verwaltungsvorschriften wie die „Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft“ (TA-Luft). Die Verwaltungsvorschrift TA-Luft bindet die (Genehmigungs- und die Überwachungs-) Behörden der Bundesländer mit dem Ziel der bundeseinheitlichen Umsetzung des BImSchG-Auftrages bei der Luftreinhaltung.

Die in der TA-Luft festgeschriebenen Grenzwerte (siehe Tab. 19) sind Minimalanforderungen, die mit einer „Dynamisierungsklausel“ gekoppelt sind. Nach den Empfehlungen des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI) vom Mai 1991 sollte durch feuerungstechnische und andere dem Stand der Technik entsprechende Maßnahmen für die NO<sub>x</sub>-Emissionen ein Zielwert von 500 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht werden.

Tab. 19: SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Grenzwerte für Glasschmelzöfen in Deutschland (TA-Luft; bei 273 K und 1,013 bar).

Glasschmelzöfen	Brennstoff	SO <sub>2</sub> -Grenzwerte [mg/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>x</sub> -Grenzwerte <sup>1)</sup> [mg/m <sup>3</sup> ]
Hafenöfen <sup>2)</sup>	Heizöl oder Gas	1100	1200
Tageswannen <sup>2)</sup>	Heizöl oder Gas	1100	1600
Wannen mit rekuperativer Wärmerückgewinnung <sup>3)</sup>	Heizöl	1800	1200
	Gas	1800	1400
U-Flammenwannen mit regenerativer Wärmerückgewinnung <sup>3)</sup>	Heizöl	1800	1800
	Gas	1800	2200
Querbrennerwannen mit regenerativer Wärmerückgewinnung <sup>3)</sup>	Heizöl	1800	2200
	Gas	1800	3000

1) Soweit aus Produktqualitätsgründen eine Nitratlauerung erforderlich ist, dürfen die Emissionen das Zweifache der angegebenen Grenzwerte nicht überschreiten.

2) bezogen auf 13 % O<sub>2</sub>.

3) bezogen auf 8 % O<sub>2</sub>.

Tab. 20: Sonstige Emissionsgrenzwerte für Glasschmelzöfen in Deutschland (TA-Luft; bei 273 K, 1,013 bar und 8 % O<sub>2</sub> im Abgas).

Luftschadstoffemissionen	Klasse	Grenzwert <sup>1)</sup> [mg/m <sup>3</sup> ]
Staubförmige Emissionen		50
	Cadmium und Thallium	1
	Arsen, Selen, Cobalt, Nickel	2
	Antimon, Blei, Chrom, Kupfer, Mangan, Vanadium	3
HCl		30
HF	3	5

- 1) Beim Vorhandensein von Stoffen mehrerer Klassen darf beim Zusammentreffen von Stoffen der Klassen I und II die Massenkonzentration im Abgas insgesamt 1 mg/m<sup>3</sup> sowie beim Zusammentreffen von Stoffen der Klassen I und III oder der Klassen II und III die Massenkonzentration im Abgas insgesamt 5 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.

### 5.3 Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in der Schweiz

In der Schweiz sind Emissionsgrenzwerte in der geltenden Fassung der LUFTREINHALTEVERORDNUNG festgelegt (siehe Tab. 21). Die angegebenen Grenzwerte sind auf jene Abgasmenge zu beziehen, die technisch und betrieblich unvermeidlich ist.

Tab. 21: Emissionsgrenzwerte für Glasschmelzöfen in der Schweiz (bei 273 K, 1,013 bar).

Luftschadstoffemissionen	Klasse	Grenzwert <sup>1), 2)</sup> [mg/m <sup>3</sup> ]
SO <sub>2</sub>		500
NO <sub>x</sub>		2,5 <sup>3)</sup> bzw. 6,5 <sup>4)</sup> kg / t
HCl		30
HF	3	5
Staub (gesamt)		0,4 kg / t Glas
	Cadmium, Thallium	1
	Arsen, Selen, Kobalt, Nickel	2
	Antimon, Blei, Chrom, Kupfer, Mangan, Vanadium	3

- 1) Enthält das Abgas mehrere Stoffe der gleichen Klasse, so gilt der Grenzwert für die Summe dieser Stoffe.
- 2) bezogen auf 8 % O<sub>2</sub> bei flammenbeheizten Glasschmelzöfen bzw. 13 % O<sub>2</sub> bei flammenbeheizten Hafeneröfen.
- 3) für Hohlglas.
- 4) für übriges Glas.

## 5.4 Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in Großbritannien

Grundlage ist der „Environmental Pollution Act 1990“, Part I; dieser umfaßt im wesentlichen zwei Kontrollsysteme:

Luftqualität wird auf Ebene der lokalen Behörden (APC-System = Local Air Pollution Control), sowie durch das „Integrated Pollution Control“-System überwacht. Zuständig ist in letzterem Fall das HM Inspectorate of Pollution in England sowie das HM Industrial Pollution Inspectorate in Scotland.

APC-System:

- Für definierte Prozesse ist eine behördliche Genehmigung und ein Genehmigungsansuchen erforderlich;
- Die Behörde muß sicherstellen, daß die beste verfügbare Technologie, die nicht unzumutbare Kosten verursacht, angewandt wird (BATNEEC), um Emissionen bestimmter Schadstoffe zu verhindern bzw. zu minimieren;
- Der Anlagenbetreiber ist verpflichtet auch für jene Anlagenbereiche, für die keine speziellen behördlichen Auflagen vorgesehen sind, BATNEEC einzusetzen.

In den „Process Guidance Notes“ sind geeignete Technologien für BATNEEC beschrieben. Vorschriften über Emissionsmessungen sind in den „Technical Guidance Notes“ enthalten (Emissionsgrenzwerte siehe Tab. 17).

## 5.5 Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in Italien

Grenzwerte für bestehende Industrieanlagen wurden erstmals 1990 festgesetzt. Für die Einhaltung dieser Werte wurden, abhängig von den Schadstoffen und/oder von den Grenzwerten, vier Fristen festgelegt:

1. 31.12.1991, für toxische Schadstoffe (As, Cr (VI), Co, Ni etc.),
2. 31.12.1992, für Emissionen dreimal so hoch als der Grenzwert,
3. 31.12.1994, für Emissionen doppelt so hoch als der Grenzwert,
4. 31.12.1997, für Emissionen höher als der Grenzwert.

Im Jahre 1989 mußten alle bestehenden Industrieanlagen um eine Genehmigung für Schadstoffemissionen in die Atmosphäre ansuchen. Für die Anlagen konnten abhängig von den anlagenspezifischen Emissionswerten auch niedrigere Grenzwerte als die offiziellen Grenzwerte festgesetzt werden.

Grenzwerte für Neuanlagen basieren auf der besten verfügbaren Technik und sind daher niedriger als die in Tab. 22 angegebenen Werte. Sie werden von den lokalen Behörden festgesetzt.

Die Vereinigung der italienischen Glasproduzenten hat 1997 dem Umweltministerium ein freiwilliges Programm zur Verringerung der Umweltauswirkungen der Glaserherstellung präsentiert. Dieses Papier wird derzeit vom Umweltministerium, dem Gesundheitsministerium, dem Industrieministerium und den lokalen Behörden verhandelt. Man rechnet damit, daß die Unternehmen dann mindestens zwei Jahre Zeit haben um auf die neue Gesetzeslage reagieren zu können.

Tab. 22: Emissionsgrenzwerte für Glasschmelzöfen in Italien von 1990 einzuhalten ab 1.1.1998.

Luftschadstoffemissionen		Glasproduktion	Glasschmelzöfen	Grenzwert [mg/m <sup>3</sup> ] Schweröl / Erdgas	
Staubförmige Emissionen		Produktionskapazität < 250 t/d		150	
		Produktionskapazität > 250 t/d		80 - 100	
		Fiberglas oder Borosilicat-Glasröhren		350	
	Cadmium			0,2	
	Arsen, Nickel, Chrom (VI), Cobalt, Selen			1	
	Antimon, Chrom (III), Mangan, Blei, Kupfer, Zinn, Vanadium			5	
SO <sub>x</sub>		kontinuierlich		1800	
		diskontinuierlich		1100	
HF				5	
HCl				30	
NO <sub>x</sub>			Hafenöfen	1200	
			Tageswannen	1600	
			Glaswannen mit regenerativer Wärmerückgewinnung	1200	1400
			U-Flammenwannen mit regenerativer Wärmerückgewinnung	1800	2200
			Querbrennerwannen mit regenerativer Wärmerückgewinnung	3000	3500

## 5.6 Emissionsbegrenzungen für Anlagen zur Glaserzeugung in Frankreich

Die gesetzlichen Grundlagen für Emissionsgrenzwerte für Anlagen zur Glaserzeugung wurden in einem Erlaß des französischen Umweltministers vom 14.5.1993, basierend auf dem Gesetz 76/663 zum Schutz der Umwelt vom 19.7.1976 und seiner Durchführungsverordnung 77/1133 vom 21.9.1977 geregelt. Mit einem Erlaß vom 24.10.1996 wird der Erlaß vom 14.5.1993 hinsichtlich der Grenzwerte der Staub- und Stickstoffoxidemissionen abgeändert.

Die Grenzwerte für Stickstoffoxidemissionen (als NO<sub>2</sub>) sind nunmehr:

- für Unit-Melter-Öfen: 1 kg/t Glas oder 500 mg/Nm<sup>3</sup>;
- für Ringöfen: 1,5 kg/t Glas oder 700 mg/Nm<sup>3</sup>;
- für Querflammenöfen: 2 kg/t Glas oder 1100 mg/Nm<sup>3</sup>.

Der Grenzwert für die Staubemissionen wurde mit 0,35 kg/t Glas oder 150 mg/Nm<sup>3</sup> festgelegt.

Hinsichtlich der Emissionen von SO<sub>2</sub> werden im französischen Recht die Sulfigehalte und der Massenausstoß berücksichtigt. Die von Deutschland, Österreich und der Schweiz abweichende unterschiedliche Grenzwertdefinition bewirkt ein wesentlich höheres Emissionsniveau.

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- BARKLAGE-HILGEFORT, H. (1989): Primary measures for the NO<sub>x</sub> reduction on glass melting furnaces. Glastechnische Berichte 62.
- BOIN, U.; LINSMEYER, T.; NEUBACHER, F.; WINTER, B. (1998): Stand der Technik in der Sekundäraluminiumerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie. IB-591, Umweltbundesamt, Wien.
- CLEVE, (1996): Protokoll zur Anhörung von Sachverständigen, Anlagenbauern und Anbietern emissionsmindernder Technologien, Anlagenbetreibern und anderen Beteiligten zur Begrenzung der Stickstoffoxid-Emissionen in der Glasindustrie durch den Länderausschuß für Immissionsschutz (LAI), 22.05.1996. Düsseldorf.
- CPIV (1998): Bat Reference Document For The European Glass Industry. Provisional Draft.
- FRENCH-GERMAN INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL RESEARCH (1997): Task Force on the Assessment of Abatement Options/Techniques for Nitrogen Oxides from Stationary Sources, Draft BAT Background Document. Karlsruhe.
- KIRCHER, U. (1993): NO<sub>x</sub>-Emissionen und Stand der Minderungstechnik, HVG-Fortbildungskurs 1993, Minderung der Staub- und Schadgas-Emissionen bei Glasschmelzöfen, 18.-19.11.1993. Fachhochschule Nürnberg.
- KIRCHER, U. (1995): Present Status of NO<sub>x</sub> Reduction by Primary and Secondary Measures in the German Glass Industrie. Proceedings: XVII International Congress on Glass, Peking.
- KIRCHER, U. (1998): Persönliche Mitteilung.
- KOLAR, J. (1990): Stickoxide und Luftreinhaltung. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Luftreinhalte-Verordnung (LRV) des Schweizer Bundesrates (SR 814.318.142.1) vom 16.12.1985 in der geltenden Fassung vom 1.1.1995.
- LURGI AG (1993): Treatment of Glass Furnace Waste Gases. Herstellerinformation, Lurgi.
- Österreichisches Bundesgesetzblatt 1989/19 idF BGBl II 1997/324: „Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen 1989 - LRV-K 1989“.
- Österreichisches Bundesgesetzblatt 1996/648: „648. Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen und bestimmten Warenresten und die Einrichtung von Sammel- und Verwertungssystemen (VerpackVO 1996)“.
- PABST, R. (1994): Noncatalytic removal of Nitrogen in a Recuperative Container Glass Furnace. Glastechnische Berichte 57.
- Production de Verre Plat, Producer Information, 1997.
- QUIRK, R. (1997): Review of Controls of NO<sub>x</sub>, Glass Opportunities - The Challenge of the Environment. Glass Technology 38.
- RENTZ, O.; SCHLEEF, H.-J.; DORN, R.; SASSE, H. & KARL, U. (1997): Emission Control at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany – Volume I, Sulphur Oxide and Nitrogen Oxide Emission Control. Umweltbundesamt, Berlin.
- Richtlinie des Rates vom 28.06.1984 zur Bekämpfung der Luftverunreinigung durch Industrieanlagen (84/360/EWG).
- SCHERER, V. (19.04.1994): NO<sub>x</sub>-Minderung an einer Querbrennerwanne für Spezialglas. Vortrag im Fachausschuß VI der HVG.
- STUBENVOLL, J. (1998): Persönliche Mitteilung.
- TRIER, W. (1983): Winnacker Kuchler, Chemische Technologie. 4. Auflage, Band 3. München, Wien.
- VDI-KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (ed. 1980): Elektrische Abscheider, VDI-Richtlinie 3678. Düsseldorf.
- VDI-KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (ed. 1980): Filternde Abscheider, VDI-Richtlinie 3677. Düsseldorf.
- VDI-KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (ed. 1997): Emissionsminderung Glashütten, VDI-Richtlinie 2578 Entwurf. Düsseldorf.

## **ANHANG**

- Österreichisches Bundesgesetzblatt 1994/498: „498. Verordnung des Bundesministers für wirtschaftliche Angelegenheiten über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Glaserzeugung“.
- Österreichisches Bundesgesetzblatt 1995/888: „888. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern (AEV Glasindustrie“.





### 498. Verordnung des Bundesministers für wirtschaftliche Angelegenheiten über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Glaserzeugung

Auf Grund des § 82 Abs. 1 der Gewerbeordnung 1994, BGBl. Nr. 194, wird im Einvernehmen mit dem Bundesminister für Arbeit und Soziales und dem Bundesminister für Umwelt, Jugend und Familie verordnet:

§ 1. Diese Verordnung gilt für genehmigungspflichtige und nach Maßgabe des § 8 für bereits genehmigte gewerbliche Betriebsanlagen, in denen Glas erzeugt wird (Anlagen zur Glaserzeugung gemäß § 2 Z 1).

§ 2. Im Sinne dieser Verordnung sind

1. Anlagen zur Glaserzeugung gewerbliche Betriebsanlagen, in denen zur Herstellung silikatischer Schmelzen erforderliche Rohstoffe gelagert, für silikatische Schmelzen erforderliche Rohstoffmenge hergestellt und silikatische Schmelzen erzeugt werden;
2. Emissionsgrenzwerte nach dem Stand der Technik (§ 71 a GewO 1994) festgelegte höchstzulässige Werte der betreffenden emittierten Stoffe, die an bestimmte Meß- und Betriebsbedingungen geknüpft sind.

§ 3. Anlagen zur Glaserzeugung sind so zu betreiben, daß Luftschadstoffemissionen durch Verminderung ihrer Massenkonzentrationen und bzw. oder ihrer Massenströme möglichst gering gehalten werden und daß nach Maßgabe der §§ 4 bis 6 folgende Emissionsgrenzwerte (§ 2 Z 2) nicht überschritten werden:

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| 1. Staubförmige Emissionen .....   | 50 mg/m <sup>3</sup>     |
| davon an Konzentrationen besonderer Stoffe und ihrer Verbindungen (Staubinhaltsstoffe und Dampfphasen) |                          |
| a) Cadmium .....   | 0,1 mg/m <sup>3</sup>    |
| b) Arsen   |                          |
| aa) bei Anlagen zur Erzeugung von Bleiglas .....   | 0,5 mg/m <sup>3</sup>    |
| bb) bei sonstigen Anlagen zur Glaserzeugung .....  | 0,1 mg/m <sup>3</sup>    |
| c) Kobalt, Nickel und Selen  | je 1,0 mg/m <sup>3</sup> |
| d) Antimon, Blei, Chrom, Kupfer und Mangan .....   | je 5,0 mg/m <sup>3</sup> |

Die Summe der Massenkonzentrationen der in den lit. a bis c genannten Stoffe darf 1 mg/m<sup>3</sup>, die Summe der Massenkonzentrationen der in den lit. a bis d genannten Stoffe darf 5 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.

- |  |                         |
|--|-------------------------|
| 2. Schwefeloxide (angegeben als SO <sub>2</sub> ) .....  | 500 mg/m <sup>3</sup>   |
| 3. Fluor einschließlich seiner dampf- und gasförmigen Verbindungen (angegeben als HF) .....      | 5 mg/m <sup>3</sup>     |
| 4. Anorganische Chlorverbindungen (angegeben als HCl)  | 30 mg/m <sup>3</sup>    |
| 5. Stickstoffoxide (angegeben als NO <sub>2</sub> ) bei einem Massenstrom $\geq 2,5$ kg/h        |                         |
| a) bei U-Flammen-Glaswannen mit regenerativer oder keramischer rekuperativer Luftvorwärmung...   | 1 500 mg/m <sup>3</sup> |
| b) bei Querbrennerglasswannen mit regenerativer oder keramischer rekuperativer Luftvorwärmung... | 1 500 mg/m <sup>3</sup> |
| c) bei Glaswannen mit sonstiger rekuperativer Luftvorwärmung .....                               | 900 mg/m <sup>3</sup>   |
| d) bei Hafenoöfen und Tageswannen .....  | 800 mg/m <sup>3</sup>   |
| e) bei nicht unter lit. a, b, c oder d fallenden Schmelzeinrichtungen .....                      | 500 mg/m <sup>3</sup>   |

§ 4. (1) Die im § 3 festgelegten Emissionsgrenzwerte und Massenkonzentrationen sind auf wasserfreie Abgase mit Volumina bei 0° C und 1 013 hPa sowie auf folgende Sauerstoffgehalte zu beziehen:

1. bei flammenbeheizten Glaswannen auf 8, bei Hafenoöfen sowie Tageswannen für Abgase auf 13% Sauerstoffgehalt der Abgase, sofern die Z 2 und 3 nicht anderes bestimmen;
2. bei geschlossen betriebenen Elektrowannen und bei Schmelzeinrichtungen mit gemeinsamer Absaugung von Abgasen und Raumluft (im Dauerbetrieb oder bei einzelnen Betriebszuständen) auf den jeweils gegebenen Sauerstoffgehalt der Abgase;
3. bei Anlagen zur Glaserzeugung, denen statt atmosphärischer Luft reiner Sauerstoff zugeführt wird, ausgehend von der Abgaszusammensetzung, die der Verwendung von Luft zur Sauerstoffversorgung entspricht, in Fällen der Z 1 auf den dort angeführten Sauerstoffgehalt der Abgase, in Fällen der Z 2 auf 21% Sauerstoffgehalt der Abgase.

(2) Die im § 3 festgelegten Emissionsgrenzwerte gelten nur für solche Emissionsquellen, bei denen eine gezielte Erfassung und Ableitung von Abluft oder Abgas möglich ist (definierte Emissionsquellen).

§ 5. (1) Die im § 3 festgelegten Emissionsgrenzwerte sind im ungestörten Dauerbetrieb der Anlage zur Glaserzeugung während jenes Betriebszustandes einzuhalten, der die stärkste Emission verursacht.

(2) Zur Kontrolle der Einhaltung der im § 3 festgelegten Emissionsgrenzwerte sind unter Beachtung des § 4 jeweils mindestens drei Meßwerte als Halbstundenmittelwerte zu bestimmen. In mindestens einem Bezugszeitraum für einen Meßwert muß jener Betriebszustand gegeben sein, der die stärkste Emission verursacht. Das abgesaugte Abgasvolumen darf jenes Ausmaß nicht überschreiten, das technisch und betrieblich unvermeidlich ist. Der im § 3 jeweils festgelegte Emissionsgrenzwert gilt als eingehalten, wenn kein Meßwert den Grenzwert überschreitet.

(3) Die Einhaltung der im § 3 festgelegten Emissionsgrenzwerte muß für jeden von dieser Verordnung erfaßten Anlagenteil gesondert nachgewiesen werden; ein gemeinsamer meßtechnischer Nachweis für mehrere Anlagenteile ist jedoch zulässig, wenn auf Grund der Bauart, der Leistung und des Verwendungszwecks dieser Anlagenteile zu erwarten ist, daß jeder dieser Anlagenteile das gleiche Emissionsverhalten aufweist.

(4) Die Durchführung der Emissionsmessungen hat nach den Regeln der Technik (zB nach den vom Verein Deutscher Ingenieure herausgegebenen und beim Österreichischen Normungsinstitut, Heinestraße 38, 1021 Wien, erhältlichen Richtlinien VDI 2268, Blätter 1, 2 und 4, VDI 2462, Blätter 1 bis 5 und 8, und VDI 2456, Blätter 1, 2, 8 und 10) zu erfolgen.

§ 6. (1) Falls einzelne Zuschlagstoffe, welchen die besonderen Staubinhaltsstoffe nach § 3 Z 1 lit. a bis d zugeordnet werden können, nachweislich nicht verwendet werden, ist ein meßtechnischer Nachweis der Einhaltung des Grenzwertes für die Emission des in Betracht kommenden Staubinhaltsstoffes nicht erforderlich. Diese Ausnahme gilt nicht bei einer Zugabe von Altglas zum Rohstoffgemenge.

(2) Falls keine schwefelhaltigen Verbindungen zugesetzt werden und die Feuerung mittels Gas erfolgt, ist ein meßtechnischer Nachweis der Einhaltung des Emissionsgrenzwertes nach § 3 Z 2 nicht erforderlich.

§ 7. (1) Der Betriebsanlageninhaber hat in regelmäßigen, ein Jahr, bei Schmelzeinrichtungen gemäß § 3 Z 5 lit. d drei Jahre, nicht übersteigenden Zeitabständen Messungen zur Kontrolle der Einhaltung der im § 3 festgelegten Emissionsgrenzwerte entsprechend den §§ 4 bis 6 durchführen zu lassen.

(2) Zur Durchführung der Messungen sind Anstalten des Bundes oder eines Bundeslandes, staatlich autorisierte Anstalten, Ziviltechniker oder Gewerbetreibende, jeweils im Rahmen ihrer Befugnisse, oder akkreditierte Stellen im Rahmen des fachlichen Umfangs ihrer Akkreditierung (§ 11 Abs. 2 des Akkreditierungsgesetzes, BGBl. Nr. 468/1992) heranzuziehen.

(3) Die Meßwerte für die im § 3 angeführten Stoffe sowie die während der Messung herrschenden Betriebszustände sind zusammen mit den Kriterien, nach denen der Zeitraum für die Messung der stärksten Emission festgelegt worden ist, in einem Meßbericht festzuhalten. Im Meßbericht sind auch die verwendeten Meßverfahren zu beschreiben. Der Meßbericht und sonstige zum Nachweis der Einhaltung der im § 3 festgelegten Emissionsgrenzwerte dienende Unterlagen sind bis zur nächsten Messung in der Betriebsanlage derart aufzubewahren, daß sie den behördlichen Organen jederzeit zur Einsicht vorgewiesen werden können.

§ 8. Anlagen zur Glaserzeugung, die im Zeitpunkt des Inkrafttretens dieser Verordnung bereits genehmigt sind, müssen der Verordnung spätestens fünf Jahre nach dem Inkrafttreten entsprechen.

Schüssel

**888. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern (AEV Glasindustrie)**

Auf Grund der §§ 33b Abs. 3, 4, 5 und 7 sowie 33c Abs. 1 WRG 1959, BGBl. Nr. 215, idF des BGBl. Nr. 185/1993 wird im Einvernehmen mit dem Bundesminister für wirtschaftliche Angelegenheiten und dem Bundesminister für Umwelt verordnet:

- § 1. (1) Bei der wasserrechtlichen Bewilligung einer Einleitung von Abwasser aus Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 6 in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation sind die in Anlage A festgelegten Emissionswerte vorzuschreiben.
- (2) Bei der wasserrechtlichen Bewilligung einer Einleitung von Abwasser aus Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 7 in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation sind die in Anlage B festgelegten Emissionswerte vorzuschreiben.
- (3) Bei der wasserrechtlichen Bewilligung einer Einleitung von Abwasser aus Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 8 in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation sind die in Anlage C festgelegten Emissionswerte vorzuschreiben.
- (4) Bei der wasserrechtlichen Bewilligung einer Einleitung von Abwasser aus Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 9 in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation sind die in Anlage D festgelegten Emissionswerte vorzuschreiben.
- (5) Bei der wasserrechtlichen Bewilligung einer Einleitung von Abwasser aus Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 10 in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation sind die in Anlage E festgelegten Emissionswerte vorzuschreiben.
- (6) Abs. 1 gilt für Abwasser aus Betrieben bzw. Anlagen mit folgenden Tätigkeiten:
1. Satzbereiten, Schmelzen und Formgeben von Glas, Glasfasern und künstlichen Mineralfasern,
  2. Reinigen der Abluft aus Tätigkeiten gemäß Z 1 unter Einsatz von wäßrigen Medien.
- (7) Abs. 2 gilt für Abwasser aus Betrieben bzw. Anlagen mit folgenden Tätigkeiten:
- Mechanisches Bearbeiten (Pressen, Trennen, Biegen, Wölben, Vorspannen, Schleifen, Polieren, Fräsen) von Flachglas, Spezialglas, optischem Glas oder Bleiglas.
- (8) Abs. 3 gilt für Abwasser aus Betrieben bzw. Anlagen mit folgenden Tätigkeiten:
1. Chemisches Bearbeiten (Säurepolieren, Ätzen, Mattieren) von Spezialglas, optischem Glas oder Bleiglas;
  2. Reinigen der Abluft aus Tätigkeiten gemäß Z 1 mit wäßrigen Medien.
- (9) Abs. 4 gilt für Abwasser aus Betrieben bzw. Anlagen mit folgenden Tätigkeiten:
1. Versilbern und Verkupfern von Flachglas (Spiegelherstellen);
  2. Versilbern von kleinstückigen Glaskörpern.
- (10) Abs. 5 gilt für Abwasser aus Betrieben bzw. Anlagen mit folgenden Tätigkeiten:
1. Weiterverarbeiten von Glasfasern oder künstlichen Mineralfasern zu Textilglaserzeugnissen oder Dämmstoffen;
  2. Reinigen der Abluft aus Tätigkeiten gemäß Z 1 unter Einsatz von wäßrigen Medien.
- (11) Die Absätze 1 bis 5 gelten nicht für die Einleitung von
1. Abwasser aus Kühlsystemen und Dampferzeugern (§ 4 Abs. 2 Z 4.1 AAEV);
  2. Abwasser aus der Wasseraufbereitung (§ 4 Abs. 2 Z 4.4 AAEV);
  3. Abwasser aus der elektrochemischen Abscheidung von Metallen auf Glas (§ 4 Abs. 2 Z 6.4 AAEV);
  4. Abwasser aus der Herstellung von Kunstgläsern auf der Basis von organischen Polymeren;
  5. häuslichem Abwasser aus Betrieben gemäß Abs. 6 bis 10.
- (12) Soweit diese Verordnung keine von der AAEV abweichende Regelung enthält, gilt die AAEV ausgenommen § 4 Abs. 7 AAEV für Abwasser aus der Abluftreinigung. Werden Abwässer gemäß Abs. 1 bis 5 miteinander vermischt, so sind bei einer derartigen Abwassermischung die den Anlagen A bis E zuzuordnenden Abwässer als Teilströme im Sinne des § 4 Abs. 5 bis 7 AAEV zu behandeln.
- (13) Sofern es bei einer rechtmäßig bestehenden Abwassereinleitung gemäß Abs. 1 bis 5 für die Einhaltung der Emissionswerte der Anlagen A bis E erforderlich ist bzw. sofern bei einer beantragten Abwassereinleitung gemäß Abs. 1 bis 5 die Einhaltung der Emissionswerte der Anlagen A bis E nicht durch andere Maßnahmen gewährleistet ist, können ua. folgende die wasserwirtschaftlichen Verhältnisse von Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 6 bis 10 betreffende Maßnahmen entweder bei alleinigem oder bei kombiniertem Einsatz in Betracht gezogen werden (Stand der Vermeidungs-, Rückhalte- und Reinigungstechnik):
1. Bei Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 6
    - a) Kreislaufführung von Waschwasser aus der Anlagenreinigung sowie aus der Abluftreinigung;

- b) Kreislaufführung von Kühlschmieremulsionen aus der Formgebung; bevorzugter Einsatz biologisch abbaubarer Kühlschmiermittel; vom Abwasser gesonderte Entsorgung verbrauchter nicht regenerierbarer Kühlschmieremulsionen;
  - c) Einsatz physikalisch-chemischer Abwasserreinigungsverfahren; vom Abwasser gesonderte Entsorgung der Rückstände aus der Abwasserreinigung als Abfall.
2. Bei Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 7
- a) Kreislaufführung von Kühlwasser oder Kühlemulsionen, erforderlichenfalls unter Einschaltung von Reinigungsmaßnahmen; bevorzugte Anwendung biologisch abbaubarer Kühlmittel in den Kühlemulsionen;
  - b) Verzicht auf den Einsatz von Hilfs- oder Zusatzstoffen, die halogenierte Kohlenwasserstoffe enthalten;
  - c) Einsatz von Wasch- und Reinigungsmitteln, die den Anforderungen des Waschmittelgesetzes (BGBl. Nr. 300/1984) und den darauf aufbauenden Verordnungen entsprechen; Beachtung der ökotoxikologischen Angaben in den Sicherheitsdatenblättern der eingesetzten Arbeitsstoffe; bevorzugter Einsatz solcher nichttoxischer Arbeitsstoffe, deren Gesamtabbaubarkeit durch aerobe Mikroorganismen in einem wäßrigen Medium größer ist als 80% nach einer Testdauer von 14 Tagen (ÖNORM ISO 7827 Dez. 1987); Verzicht auf den Einsatz von Ethylendiamintetraessigsäure, ihren Homologen und deren Salzen sowie von anderen Aminopolycarbonsäuren, ihren Homologen und deren Salzen;
  - d) weitestgehende Kreislaufführung des Abwassers aus der mechanischen Bearbeitung, erforderlichenfalls unter Einschaltung von Abwasserreinigungsanlagen in den Wasserkreislauf; Einsatz von Kohlenstoffdioxid zur Abwasserneutralisation; Wiederverwendung von Schleifmitteln;
  - e) Einsatz physikalisch-chemischer Abwasserreinigungsverfahren;
  - f) vom Abwasser gesonderte Entsorgung von verunreinigten organischen Lösemitteln, von Schleifschlämmen sowie von Rückständen aus der Abwasserreinigung als Abfall.
3. Bei Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 8
- a) Einsatz von Rückgewinnungstechniken zwecks Wiederverwertung der in den Polier-, Mattier- oder Ätzbädern eingesetzten Arbeitsstoffe;
  - b) weitestgehende Verlängerung der Standzeiten von Polier-, Mattier- oder Ätzbädern durch Einsatz von Regenerations- oder Aufkonzentrierungstechniken;
  - c) geschlossene Kreislaufführung von Waschwasser aus der Abluftreinigung; weitestgehende Kreislaufführung von Spülwässern aus der Werkstückreinigung;
  - d) Verzicht auf den Einsatz von Hilfs- oder Zusatzstoffen, die halogenierte Kohlenwasserstoffe enthalten;
  - e) Einsatz physikalisch-chemischer Abwasserreinigungsverfahren;
  - f) vom Abwasser gesonderte Entsorgung von Ätzhschlämmen, von Schutzlacken oder -harzen, von Rückständen aus der Abwasserreinigung sowie von verbrauchten nicht regenerierbaren Bädern als Abfall.
4. Bei Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 9
- a) Einsatz von Rückgewinnungstechniken für die verwendeten Arbeitsstoffe (insbesondere Silber);
  - b) getrennte Erfassung von kupferhaltigen und ammoniakhaltigen Abwässern zwecks Vermeidung der Bildung von Kupfer- Tetramin-Komplexen;
  - c) Kreislaufführung von Spül- und Waschwasser;
  - d) Einsatz physikalisch-chemischer Abwasserreinigungsverfahren;
  - e) vom Abwasser gesonderte Entsorgung von silber- oder kupferhaltigen Schlämmen sowie von Rückständen aus der Abwasserreinigung als Abfall.
5. Bei Betrieben bzw. Anlagen gemäß Abs. 10
- 1. weitestgehend geschlossene Kreislaufführung des Produktionswassers sowie des Waschwassers aus der Abluftreinigung und der Anlagenreinigung;
  - 2. bevorzugter Einsatz biologisch abbaubarer Faserbindemittel;
  - 3. Einsatz physikalischer-chemischer, bei Direktleitern auch biologischer Abwasserreinigungsverfahren; vom Abwasser gesonderte Entsorgung der Produktionsrückstände sowie der Rückstände aus der Abwasserreinigung als Abfall.

§ 2. Bei der wasserrechtlichen Bewilligung einer Abwassereinleitung gemäß § 1 Abs. 1 bis 5 ist die Bewilligungsfrist für die Parameter

Antimon (Nr. 4), Arsen (Nr. 5), Barium (Nr. 6), Blei (Nr. 7), Cadmium (Nr. 8), Chrom-Gesamt (Nr. 9), Kupfer (Nr. 10), Nickel (Nr. 11), Silber (Nr. 12), Zink (Nr. 13), Ammonium (Nr. 14), AOX (Nr. 19), Summe der Kohlenwasserstoffe (Nr. 20) und Phenolindex (Nr. 21) der Anlagen A bis E

gesondert zu begrenzen; die Frist hat fünf Jahre zu betragen.

§ 3. (1) Eine Abwassereinleitung gemäß § 1 Abs. 1 bis 5 in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation ist unter Bedachtnahme auf § 3 Abs. 10 AAEV an Hand der eingeleiteten Tagesfrachten der Abwasserinhaltsstoffe zu beurteilen (§ 6 AAEV).

(2) Bei einer Abwassereinleitung gemäß § 1 Abs. 3 ergibt sich die höchstzulässige Tagesfracht für einen Parameter, dessen Emissionswert als spezifische Fracht festgelegt ist, durch Multiplikation des Emissionswertes mit der bei der wasserrechtlichen Bewilligung festzulegenden maximalen Tageseinsatzkapazität für Fluorwasserstoffsäure (berechnet in Tonnen HF pro Tag).

(3) Bei einer Abwassereinleitung gemäß § 1 Abs. 4 ergibt sich die höchstzulässige Tagesfracht für einen Parameter, dessen Emissionswert als spezifische Fracht festgelegt ist, durch Multiplikation des Emissionswertes mit der bei der wasserrechtlichen Bewilligung festzulegenden maximalen Tagesproduktionskapazität für Spiegelglas (berechnet in m<sup>2</sup> Spiegelfläche pro Tag) oder der maximalen Tageseinsatzkapazität für Silber (berechnet als kg Ag pro Tag) bei der Versilberung von kleinstückigen Glaskörpern.

§ 4. (1) Ein Emissionswert für einen Abwasserparameter der Anlagen A bis E ist im Rahmen der Eigenüberwachung und im Rahmen der Fremdüberwachung einzuhalten.

(2) Für die Eigenüberwachung gilt:

1. Ein Emissionswert für einen Abwasserparameter Nr. 2 oder 4 bis 21 der Anlagen A bis E gilt als eingehalten, wenn bei fünf aufeinanderfolgenden Messungen vier Meßwerte nicht größer sind als der Emissionswert und lediglich ein Meßwert den Emissionswert um nicht mehr als 50% überschreitet („4 von 5“-Regel).
2. Beim Parameter Temperatur ist die „4 von 5“-Regel auf die Stichproben eines Tages anzuwenden; der höchste Meßwert darf das 1,2fache des Emissionswertes nicht überschreiten.
3. Beim Parameter pH-Wert ist die „4 von 5“-Regel auf die Stichproben eines Tages anzuwenden; der Emissionsbereich darf um nicht mehr als maximal 0,3 pH-Einheiten über- bzw. unterschritten werden.
4. Bei kontinuierlicher Messung der Parameter Temperatur oder pH-Wert ist die „4 von 5“-Regel durch die 80%-Unterschreitung über die Abwasserablaufzeit eines Tages zu ersetzen.

(3) Für die Fremdüberwachung gilt:

1. Wird bei bis zu viermal im Jahr durchgeführter Fremdüberwachung einer Einleitung ein Meßwert eines Abwasserparameters Nr. 2 oder 4 bis 21 der Anlagen A bis E ermittelt, der zwischen dem Emissionswert und dessen 1,5fachem liegt, ist die Messung zu wiederholen. Ist bei der Wiederholungsmessung der Meßwert nicht größer als der Emissionswert, gilt der Emissionswert als eingehalten. Bei häufigerer Fremdüberwachung im Jahr gilt die „4 von 5“-Regel gemäß Abs. 2.
2. Für die Parameter Temperatur und pH-Wert gilt Abs. 2.

/(4) Probenahme und Analyse für einen Abwasserparameter der Anlagen A bis E sind bei der Eigenüberwachung und bei der Fremdüberwachung gemäß § 7 Abs. 4 AAEV sowie gemäß den in Anlage F enthaltenen Methodenvorschriften durchzuführen.

§ 5. (1) Eine bei Inkrafttreten dieser Verordnung rechtmäßig bestehende Abwassereinleitung gemäß § 1 Abs. 1 bis 5 hat innerhalb von fünf Jahren den Emissionsbegrenzungen der Anlagen A bis E (für einen sonstigen Abwasserparameter gemäß § 4 Abs. 3 AAEV der entsprechenden Emissionsbegrenzung der Anlage A der AAEV) zu entsprechen.

(2) Diese Verordnung tritt ein Jahr nach ihrer Kundmachung in Kraft.

Molterer

ANLAGE A

**Emissionsbegrenzungen gemäß § 1 Abs. 1**

I)

Anforderungen an Einleitungen in ein  
Fließgewässer

II)

Anforderungen an  
Einleitungen in  
eine öffentliche  
Kanalisation

**A.1 Allgemeine Parameter**

1. Temperatur	30 °C	35 °C
2. Abfiltrierbare Stoffe	30 mg/l	150 mg/l b)
a)		
3. pH-Wert	6,5–8,5	6,5–9,5

**A.2 Anorganische Parameter**

4. Antimon ber. als Sb	0,3 mg/l	0,3 mg/l
5. Arsen ber. als As	0,3 mg/l	0,3 mg/l
7. Blei ber. als Pb	0,5 mg/l	0,5 mg/l
15. Fluorid ber. als F	30 mg/l	30 mg/l
17. Sulfat ber. als SO <sub>4</sub>	3 000 mg/l	c)

**A.3 Organische Parameter**

18. Chem. Sauerstoffbedarf, CSB ber. als O <sub>2</sub> d)	130 mg/l	–
20. Summe d. Kohlenwasserstoffe	10 mg/l	20 mg/l

- a) Die Festlegung für den Parameter Abfiltrierbare Stoffe erübrigt eine Festlegung für den Parameter Absetzbare Stoffe.
- b) Im Einzelfall ist ein höherer Emissionswert zulässig, wenn sichergestellt ist, daß es zu keinen Ablagerungen infolge einer Einleitung gemäß § 1 Abs. 1 kommt, die den Betrieb der öffentlichen Kanalisation oder der öffentlichen Abwasserreinigungsanlage stören.
- c) Der Emissionswert ist im Einzelfall bei Korrosionsgefahr für zementgebundene Werkstoffe im Kanalisations- und Kläranlagenbereich (ÖNORM B 2503, Sept. 1992) festzulegen.
- d) Die Festlegung für den Parameter Chemischer Sauerstoffbedarf erübrigt eine Festlegung für die Parameter Ges. org. geb. Kohlenstoff und Biochemischer Sauerstoffbedarf.

**ANLAGE B****Emissionsbegrenzungen gemäß § 1 Abs. 2**

I)	II)
Anforderungen an Einleitungen in ein Fließgewässer	Anforderungen an Einleitungen in eine öffentliche Kanalisation

**B.1 Allgemeine Parameter**

1. Temperatur	30 °C	30 °C
2. Abfiltrierbare Stoffe	30 mg/l	150 mg/l b)
a)		
3. pH-Wert	6,5–8,5	6,5–9,5

**B.2 Anorganische Parameter**

4. Antimon ber. als Sb	0,3 mg/l	0,3 mg/l
5. Arsen ber. als As	0,3 mg/l	0,3 mg/l
6. Barium ber. als Ba	3,0 mg/l	3,0 mg/l

7. Blei ber. als Pb	0,5 mg/l	0,5 mg/l
8. Cadmium ber. als Cd	0,1 mg/l	0,1 mg/l
9. Chrom-gesamt ber. als Cr	0,5 mg/l	0,5 mg/l
10. Kupfer ber. als Cu	0,5 mg/l	0,5 mg/l
11. Nickel ber. als Ni	0,5 mg/l	0,5 mg/l
15. Fluorid ber. als F	30 mg/l	30 mg/l
16. Gesamt- Phosphor ber. als P	2,0 mg/l	–
17. Sulfat ber. als SO <sub>4</sub>	3 000 mg/l	c)

**B.3 Organische Parameter**

18. Chem. Sauer- stoffbedarf, CSB ber. als O <sub>2</sub> d)	130 mg/l	–
19. Adsorb. org. geb. Halogene, (AOX) ber. als Cl e)	0,5 mg/l	0,5 mg/l
20. Summe d. Kohlen- wasserstoffe	10 mg/l	20 mg/l

- a) Die Festlegung für den Parameter Abfiltrierbare Stoffe erübrigt eine Festlegung für den Parameter Absetzbare Stoffe.
- b) Im Einzelfall ist ein höherer Emissionswert zulässig, wenn sichergestellt ist, daß es zu keinen Ablagerungen infolge einer Einleitung gemäß § 1 Abs. 2 kommt, die den Betrieb der öffentlichen Kanalisation oder der öffentlichen Abwasserreinigungsanlage stören.
- c) Der Emissionswert ist im Einzelfall bei Korrosionsgefahr für zementgebundene Werkstoffe im Kanalisations- und Kläranlagenbereich (ÖNORM B 2503, Sept. 1992) festzulegen.
- d) Die Festlegung für den Parameter CSB erübrigt eine Festlegung für die Parameter TOC und BSB<sub>5</sub>.
- e) Die Festlegung für den Parameter AOX erübrigt eine Festlegung für den Parameter POX. Der Emissionswert für den Parameter AOX gilt im Rahmen der Eigenüberwachung und im Rahmen der Fremdüberwachung auch als eingehalten, wenn der Wasserrechtsbehörde nachgewiesen wird, daß die eingesetzten Hilfs- oder Zusatzstoffe (zB Kühlschmiermittel) keine halogenierten Kohlenwasserstoffe enthalten.

**ANLAGE C****Emissionsbegrenzungen gemäß § 1 Abs. 3**

I)	II)
Anforderungen an Einleitungen in ein Fließgewässer	Anforderungen an Einleitungen in eine öffentliche Kanalisation

**C.1 Allgemeine Parameter**

1. Temperatur	30 °C	30 °C
2. Abfiltrierbare Stoffe	30 mg/l	150 mg/l
a)		
3. pH-Wert	6,5–8,5	6,5–9,5



**C.2 Anorganische Parameter**

4. Antimon ber. als Sb	0,3 mg/l	0,3 mg/l
5. Arsen ber. als As	0,3 mg/l 0,05 kg/t b)	0,3 mg/l 0,05 kg/t b)
6. Barium ber. als Ba	3,0 mg/l	3,0 mg/l
7. Blei ber. als Pb	0,5 mg/l 0,05 kg/t b)	0,5 mg/l 0,05 kg/t b)
8. Cadmium ber. als Cd	0,1 mg/l	0,1 mg/l
9. Chrom-gesamt ber. als Cr	0,5 mg/l	0,5 mg/l
10. Kupfer ber. als Cu	0,5 mg/l	0,5 mg/l
11. Nickel ber. als Ni	0,5 mg/l	0,5 mg/l
13. Zink ber. als Zn	2,0 mg/l	2,0 mg/l
15. Fluorid ber. als F	30 mg/l	30 mg/l
16. Gesamt- Phosphor ber. als P	2,0 mg/l	–
17. Sulfat ber. als SO <sub>4</sub>	3 000 mg/l	c)

**C.3 Organische Parameter**

18. Chem. Sauer- stoffbedarf, CSB ber. als O <sub>2</sub> d)	130 mg/l	–
19. Adsorb. org.geb. Halogene, (AOX) ber. als Cl e)	0,5 mg/l	0,5 mg/l

- a) Die Festlegung für den Parameter Abfiltrierbare Stoffe erübrigt eine Festlegung für den Parameter Absetzbare Stoffe.
- b) Der Emissionswert für die spez. Fracht ist zusätzlich zum Emissionswert für die Konzentration vorzuschreiben; er bezieht sich auf die Tonne installierte Einsatzkapazität für Fluorwasserstoffsäure (berechnet als HF).
- c) Der Emissionswert ist im Einzelfall bei Korrosionsgefahr für zementgebundene Werkstoffe im Kanalisations- und Kläranlagenbereich (ÖNORM B 2503, Sept. 1992) festzulegen.
- d) Die Festlegung für den Parameter CSB erübrigt eine Festlegung für die Parameter TOC und BSB<sub>5</sub>.
- d) Die Festlegung für den Parameter AOX erübrigt eine Festlegung für den Parameter POX. Der Emissionswert für den Parameter AOX gilt im Rahmen der Eigenüberwachung und im Rahmen der Fremdüberwachung auch als eingehalten, wenn der Wasserrechtsbehörde nachgewiesen wird, daß die eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe keine halogenierten Kohlenwasserstoffe enthalten.

**ANLAGE D****Emissionsbegrenzungen gemäß § 1 Abs. 4**

I)	II)
Anforderungen an Einleitungen in ein Fließgewässer	Anforderungen an Einleitungen in eine öffentliche Kanalisation

**D.1 Allgemeine Parameter**

1. Temperatur	30 °C	30 °C
2. Abfiltrierbare Stoffe	30 mg/l	150 mg/l
a)		
3. pH-Wert	6,5–8,5	6,5–9,5

**D.2 Anorganische Parameter**

10. Kupfer	0,5 mg/l	0,5 mg/l
ber. als Cu	6 mg/m <sup>2</sup> b)	6 mg/m <sup>2</sup> b)
	4 g/kg c)	4 g/kg c)
12. Silber	0,5 mg/l	0,5 mg/l
ber. als Ag	3 mg/m <sup>2</sup> b)	3 mg/m <sup>2</sup> b)
	2 g/kg c)	2 g/kg c)
13. Zink	2,0 mg/l	2,0 mg/l
ber. als Zn	30 mg/m <sup>2</sup> b)	30 mg/m <sup>2</sup> b)
	20 g/kg c)	20 g/kg c)
14. Ammonium	10 mg/l	d)
ber. als N		
17. Sulfat	3 000 mg/l	d)
ber. als SO <sub>4</sub>		

**D.3 Organische Parameter**

18. Chem. Sauerstoffbedarf, CSB	130 mg/l	–
ber. als O <sub>2</sub>		
e)		
a) Die Festlegung für den Parameter Abfiltrierbare Stoffe erübrigt eine Festlegung für den Parameter Absetzbare Stoffe.		
b) Der Emissionswert für die spezifische Fracht ist zusätzlich zum Emissionswert für die Konzentration vorzuschreiben; er bezieht sich auf den Quadratmeter installierte Produktionskapazität verspiegelte Glasfläche.		
c) Der Emissionswert für die spezifische Fracht ist zusätzlich zum Emissionswert für die Konzentration vorzuschreiben; er bezieht sich auf das Kilogramm installierte Einsatzkapazität für Silber bei der Versilberung von kleinstückigen Glaskörpern.		
d) Der Emissionswert ist im Einzelfall bei Gefahr von Geruchsbelästigungen oder bei Korrosionsgefahr für zementgebundene Werkstoffe im Kanalisations- und Kläranlagenbereich (ÖNORM B 2503, Sept. 1992) festzulegen.		
e) Die Festlegung für den Parameter CSB erübrigt eine Festlegung für die Parameter TOC und BSB <sub>5</sub> .		

**ANLAGE E****Emissionsbegrenzungen gemäß § 1 Abs. 5**

I)	II)
Anforderungen an Einleitungen in ein Fließgewässer	Anforderungen an Einleitungen in eine öffentliche Kanalisation

**E.1 Allgemeine Parameter**

1. Temperatur	30 °C	35 °C
2. Abfiltrierbare Stoffe	30 mg/l	150 mg/l
a)		b)
3. pH-Wert	6,5–8,5	6,5–9,5

**E.3 Organische Parameter**

18. Chem. Sauerstoffbedarf, CSB ber. als O <sub>2</sub>	130 mg/l	–
c)		
20. Summe d. Kohlenwasserstoffe	10 mg/l	20 mg/l
21. Phenolindex ber. als Phenol	0,1 mg/l	10 mg/l

- a) Die Festlegung für den Parameter Abfiltrierbare Stoffe erübrigt eine Festlegung für den Parameter Absetzbare Stoffe.
- b) Im Einzelfall ist ein höherer Emissionswert zulässig, wenn sichergestellt ist, daß es zu keinen Ablagerungen infolge einer Einleitung gemäß § 1 Abs. 5 kommt, die den Betrieb der öffentlichen Kanalisation oder der öffentlichen Abwasserreinigungsanlage stören.
- c) Die Festlegung für den Parameter Chemischer Sauerstoffbedarf erübrigt eine Festlegung für die Parameter Ges. org. geb. Kohlenstoff und Biochemischer Sauerstoffbedarf.

**ANLAGE F****Methodenvorschriften gemäß § 4**

1. Ein Parameter Nr. 4 bis 21 der Anlagen A bis E ist anhand einer mengenproportionalen nicht abgesetzten homogenisierten Tagesmischprobe zu bestimmen. Bei der Entleerung von Stapelbehältern gilt die Stichprobe als mengenproportionale Probenahme für das entleerte Abwasservolumen.

2. Ein Parameter Nr. 1 bis 3 der Anlagen A bis E ist anhand einer Stichprobe zu bestimmen. Tägliche Häufigkeit und Intervalle der Stichprobenahmen sind in Abhängigkeit vom Abflußverhalten der Abwasserinhaltsstoffe (Eigenschaften) festzulegen; Konzentrationen und Frachten sind mengenproportional zu ermitteln.

3. Die Parameter Nr. 2, Nr. 4 bis 13, Nr. 16 und Nr. 18 bis 21 der Anlagen A bis E beziehen sich auf Gesamtgehalte.

4. Den Emissionswerten der Parameter Nr. 4 und 15 der Anlagen A bis E liegen folgende oder gleichwertige Analysemethoden zugrunde. Für einen Parameter Nr. 4 oder 15 der Anlagen A bis E gilt eine Analysemethode als gleichwertig, wenn ihre Bestimmungsgrenze unter dem Emissionswert liegt.

Nr.	Parameter	Analysemethode
4	Antimon	DIN 38406-E22, März 1988 ÖNORM M 6279, Okt. 1991
15	Fluorid	DIN 38405-D4-2, Juli 1985

