

## Einfluß des Oxidationszustandes des Gemenges auf die Glasläuterung mit schwefelhaltigen Läutermitteln

Von Harold P. Williams, Obernkirchen

(Vortrag vor dem Fachausschuß III der DGG am 8. November 1978 in Düsseldorf)

(Mitteilung aus der H. Heye Glasfabrik, Obernkirchen)

(Eingegangen am 5. Februar 1980)

Sulfate bilden derzeit das wichtigste Läutermittel in vielen Bereichen der Glasindustrie. Die  $\text{SO}_3$ -Löslichkeit der verschieden gefärbten Gläser in der Hohlglasindustrie zeigt einen typischen Verlauf einer hohen Löslichkeit bei oxidierend geschmolzenem Weißglas bis zu einem Minimum bei reduzierend geschmolzenem Braunglas. Eine genaue Kenntnis der Position des zu schmelzenden Glases auf dieser Kurve ist von äußerster Wichtigkeit bei der Einstellung der optima-

len Läutereigenschaften. Hier bietet die Berechnung des Oxidations/Reduktionszustandes des Gemenges in Form einer sogenannten „Redoxzahl“ eine große Hilfe. Bei Umfärbungen in Hohlglaswannen können unter Zuhilfenahme der Redoxzahl Störungen, wie Schaumbildung und Fehlfarben, auf einem Minimum gehalten werden.

### Influence of oxidation state of the batch on the refining of glass with sulphur-containing refining agents

Sulphate is at present the most important refining agent in many branches of the glass industry. Sulphate solubility shows a typical distribution in the different types of coloured glass, being high in oxidized white flints and a minimum in reduced ambers. Accurate knowledge of the position of each glass on this scale is very impor-

tant in obtaining the best refining. Calculation of the 'redox number' of the batch can be a great help in this. The 'redox number' can also be very useful in avoiding defects such as foam and undesirable tints in container tanks.

### Influence de l'état d'oxydation de la composition sur l'affinage du verre par des affinants contenant du soufre

Dans l'industrie verrière, les sulfates sont souvent les affinants les plus utilisés. En ce qui concerne la solubilité de  $\text{SO}_3$  dans des différents verres colorés dans l'industrie du verre creux, elle varie entre une très bonne solubilité pour les verres blancs fondus dans des atmosphères oxydantes et une faible solubilité pour le verre ambré fondu dans une atmosphère réductrice. Seule, la connaissance exacte

de la position de chaque composition sur la courbe de solubilité permet de déterminer les paramètres optimaux d'affinage. De même, il est utile de déterminer l'état d'oxydoréduction sous la forme de l'indice redox qui permet d'éviter les incidents tels que le moussage ou des colorations non souhaitées, qui risquent de se produire au moment des changements de teinte dans les bassins de verre creux.

Während man früher in der Glasindustrie sehr viele verschiedene Läutermittel einsetzte, hat man sich heute auf zwei wesentliche Gruppen konzentriert, nämlich Arsen bzw. Antimon in der Spezialglas- und Kristallglasindustrie und Sulfat- bzw. Sulfidsysteme in der Flach-, Hohl- und Faserglasindustrie. Strengere Umwelt- und Arbeitsplatzsicherheitsbestimmungen haben dazu beigetragen, daß Chloride und Fluoride nur noch selten eingesetzt werden und auch der Verbrauch von toxischen Stoffen wie Arsenoxid auf einem Minimum gehalten wird.

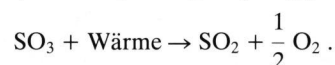
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Erfahrungen, die bei der Sulfatläuterung und den damit verbundenen Reboilerscheinungen in der Hohlglasindustrie gewonnen wurden und die zum Teil auf andere Glassektoren übertragbar sind.

#### 1. Sulfatläuterung

Die wichtigsten Sulfatrohstoffe, die für die Glasläuterung eingesetzt werden, sind Natrium-, Calcium- und Bariumsulfate, evtl. auch die Magnesium- und Aluminiumsalze. Obwohl es zwischen den einzelnen Verbin-

dungen nur kleine Unterschiede in der Läuterwirkung gibt [1 und 2], wird heutzutage hauptsächlich mit Natrium- oder Calciumsulfat geläutert. Wegen seines Schmelzpunktes von  $884^\circ\text{C}$  bietet sich Natriumsulfat zusätzlich vorteilhaft als Fluß- und Benetzungsmittel bei der Rauhschmelze an [3].

Beim Aufheizen, von z. B. Natriumsulfat in der Glasschmelze, zersetzt sich das Material bei Anwesenheit von Quarz ab etwa  $1100^\circ\text{C}$  nach der Formel:



Gibt man Kohle zu diesem Gemisch, so bildet sich Natriumsulfid, und die Reaktionen mit der Kieselsäure beginnen schon bei Temperaturen um  $900^\circ\text{C}$ . Das bedeutet, daß der Reduktionszustand eines Gemenges bereits beim Einschmelzprozeß eine Rolle spielt [4]. In einem sulfathaltigen Gemenge gibt es jedoch einen weiteren Einfluß der Kohle, und zwar beim Läuterprozeß. Erfahrungen aus der Praxis zeigen, daß Gemenge, die Sulfat und Kohle enthalten, besser läutern und eine geringere

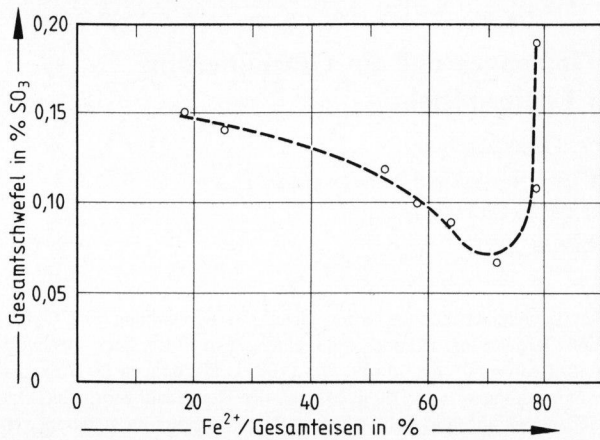


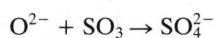
Bild 1. Abhängigkeit der Schwefellöslichkeit vom Oxidationszustand des Glases (nach Messungen von Budd [13]).

Neigung zu Spätgipfen zeigen als Gemenge ohne Kohle. Ähnliche Effekte werden erreicht durch Zugabe von Schwefel, Sulfiden oder von aufbereiteter Hochofenschlacke, wie z. B. Calumite, die etwa 1 % Sulfid enthält [5 bis 7].

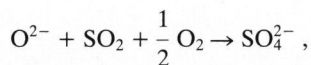
Zunehmend strenge Umweltbestimmungen zwingen die Glashütten, den Einsatz von Sulfaten im Gemenge auf ein Minimum zu reduzieren, Filter einzubauen oder die Schmelztemperaturen herabzusetzen. Eine genaue Kenntnis der Sulfat- bzw. Sulfat-/Sulfidläuterung ist daher von größter Wichtigkeit.

## 2. SO<sub>3</sub>-Löslichkeit im Glas

Bei der Zersetzung von Sulfaten und Sulfiden in der Glasschmelze entstehen die Gase SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Das SO<sub>3</sub> kann sich in der Glasschmelze mit Hilfe des Sauerstoffs lösen und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bilden:



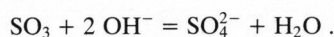
bzw.



was eine chemische Löslichkeit bedeutet. SO<sub>2</sub> dagegen hat eine sehr geringe Löslichkeit im Glas.

Es ist bekannt, daß die Löslichkeit von SO<sub>3</sub> mit steigendem Alkaligehalt des Glases und sinkender Temperatur der Schmelze zunimmt. Die Löslichkeit ist außerdem abhängig vom SO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Partialdruck in der Ofenatmosphäre und dem Oxidationszustand der Schmelze [8 und 9]. Unter reduzierenden Bedingungen werden die Schwefeloxide in Sulfid umgewandelt, und die SO<sub>3</sub>-Löslichkeit nimmt ab.

Ein anderer Faktor, der diese Löslichkeit beeinflusst, ist die Anwesenheit von Wasser in der Schmelze bzw. der H<sub>2</sub>O-Partialdruck in der Ofenatmosphäre [10 und 11].



Je höher der Partialdruck des Wassers ist, desto weniger SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bleibt in der Lösung. Auch die Anwesenheit poly-

valenter Elemente in der Schmelze, besonders Eisen, spielt eine Rolle [12].

Typische SO<sub>3</sub>-Konzentrationen in Gläsern liegen bei 0,2 bis zu 0,4 % in Flachglas- und praktisch 0 bis 0,2 % in Hohlglaszusammensetzungen. Gerade in der Hohlglasindustrie ist eine Kenntnis der SO<sub>3</sub>-Löslichkeit der Schmelze äußerst wichtig, da man es mit mindestens drei verschieden gefärbten Gläsern zu tun hat (weiß, grün und braun), die in ihrem Oxidationszustand eine sehr große Spanne zeigen, angefangen von der oxidierten Weißglasschmelze bis zum reduzierten Kohlegelbglas. Die Erfahrung in der Hohlglasindustrie zeigt, daß viele Glasqualitätsstörungen durch Blasen im Glas verursacht werden, die erhebliche Mengen SO<sub>2</sub> bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthalten.

## 3. Einfluß des Eisens bzw. des Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Verhältnisses

1965 hat Budd [13] eine Reihe von Kalk-Natrongläsern aus Gemengen mit verschiedenen Oxidationszuständen geschmolzen. 1 % vom Na<sub>2</sub>O-Gehalt im Gemenge wurde als Natriumsulfat zugesetzt. Danach hat er das im Glas gelöste SO<sub>3</sub> gegen den Oxidationszustand des Glases – ausgedrückt als Verhältnis Fe<sup>2+</sup> zum gesamten Fe – aufgetragen. Der Eisengehalt der untersuchten Gläser betrug 0,08 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Später hat Manning [6] Budds Ergebnisse in Form einer Kurve mit linearen Koordinaten aufgezeichnet (Bild 1). Deutlich erkennbar sind die relativ hohe SO<sub>3</sub>-Löslichkeit der oxidierten Gläser und eine Abnahme dieser Löslichkeit bei zunehmender Reduktion der Schmelze bis zu einem Minimum des Fe<sup>2+</sup>/Gesamteisen-Verhältnisses von etwa 70 bis 75 %. Bei weiterer Reduktion steigt der Schwefelgehalt des Glases sehr schnell an, nicht weil die SO<sub>3</sub>-Löslichkeit zunimmt, sondern weil Sulfide mit einer resultierenden Braunfärbung der Schmelze gebildet werden.

Bild 2 zeigt ähnliche Messungen, die an eigenen weißen, grünen, braunen und zwischenfarbigen Gläsern aus den Produktionswannen – bis auf Probe Nr. 11, die im Tiegel geschmolzen wurde – durchgeführt wurden. Im Vergleich zu den Proben von Budd hatten diese 11 Gläser einen geringeren Alkaligehalt (12 gegenüber 15 % R<sub>2</sub>O) und einen bedeutend höheren Eisengehalt bei den neutral bzw. reduzierend geschmolzenen Gläsern. Der Reduktionszustand des Glases bzw. seines Gemenges wird außerdem angegeben in Form einer sogenannten „Redoxzahl“, wonach eine positive Zahl „oxidierend“ bedeutet, null ist gleich „neutral“ und negative Zahlen einer „reduzierenden“ Schmelze entsprechen. Der Sulfatgehalt des Gemenges lag im allgemeinen bei 6 bis 11 kg CaSO<sub>4</sub> auf 1000 kg Sand bzw. 15 kg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Probe Nr. 4.

Aus Bild 2 können folgende Rückschlüsse gezogen werden:

1. Abgesehen von einem niedrigeren SO<sub>3</sub>-Gehalt im Bereich des Kurvenminimums stimmt der Verlauf der Kurve mit der Löslichkeitskurve von Budd relativ gut überein, trotz eines höheren Eisengehaltes der meisten der Gläser.

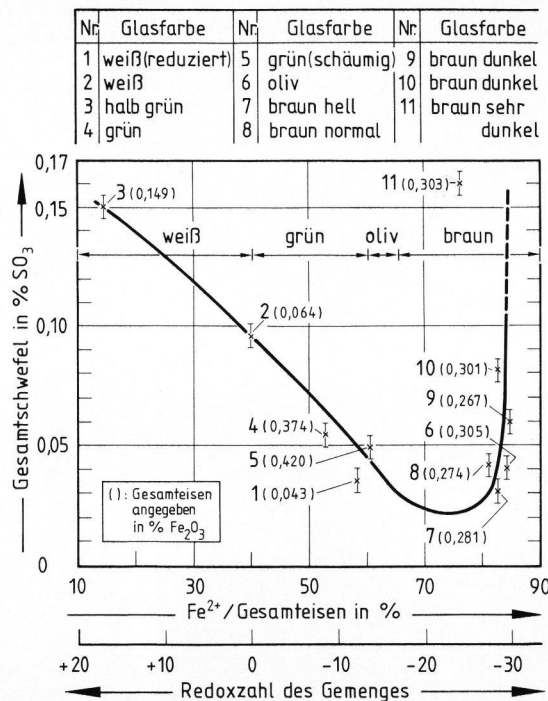


Bild 2. SO<sub>3</sub>-Löslichkeit im Glas als Funktion des Reduktions-Oxidationszustandes.

2. Das Löslichkeitsminimum liegt im Bereich von 75 bis 80 % des Fe<sup>2+</sup>-Gesamteisen-Verhältnisses, d. h. etwas höher als bei Budd [13]. Auch Untersuchungen von anderer Seite [14] erwähnten ein Minimum, das bei 75 bis 78 % des Fe<sup>2+</sup>/Gesamteisen-Verhältnisses liegt. Interessant ist, daß die Position mancher Proben auf dieser Kurve nicht unbedingt durch die Farbe bestimmt wird, sondern primär durch den Oxidationszustand der Schmelze. Zum Beispiel: Glas Nr. 3 ist zwar grün gefärbt, wurde jedoch stark oxidierend geschmolzen und hat eine entsprechend hohe SO<sub>3</sub>-Löslichkeit. Probe Nr. 1 ist ein Weißglas, wurde jedoch unter stark reduzierenden Bedingungen geschmolzen und liegt im Grünglasbereich der Kurve. (Bei der Fe<sup>2+</sup>-Bestimmung an braunen Gläsern muß allerdings berücksichtigt werden, daß das anwesende Sulfid zu einer Erhöhung des wahren Fe<sup>2+</sup>-Gehaltes durch eine Reduktion des Fe<sup>3+</sup> führen kann.)

3. Der Verlauf der Kurve zeigt deutlich das unterschiedliche Läuterverhalten der verschiedenen Glasfarben.

a) Stark oxidierende Gläser mit der „Redoxzahl“ > + 15 und hoher SO<sub>3</sub>-Löslichkeit neigen zur Gispfenbildung. Mögliche Erklärungen sind folgende:

a a) SO<sub>3</sub> in den Blasen diffundiert leicht in das Glas hinein, die Blasen werden dadurch kleiner und verlieren an Aufstiegsgeschwindigkeit.

a b) Die großen Mengen von gelöstem SO<sub>3</sub> im Glas bedeuten eine größere Tendenz zur Bildung von Spätgispfen, z. B. bei einer Änderung der Ofenatmosphäre oder der Temperaturen.

b) Schmilzt man das gleiche Glas unter neutraleren Schmelzbedingungen, Redoxzahl 0 bis +5, z. B. durch Zugabe von Kohle oder Hochofenschlacke, dann nimmt

die SO<sub>3</sub>-Löslichkeit ab, und die Gispfenbildung geht zurück.

c) Eigene Erfahrungen deuten darauf hin, daß die bestmögliche Läuterung aller Gläser bei schwach reduziertem Grünglas, d. h. bei einer Redoxzahl von -5 bis -12 erzielt wird.

d) Plötzliche Änderungen der Grünglasschmelze in Richtung Braunglas, z. B. durch eine unvorhergesehene Erhöhung des organischen Bestandteiles eines Rohstoffes, führt zu einer starken Herabsetzung der SO<sub>3</sub>-Löslichkeit der Schmelze, und das Glas neigt zur Schaumbildung. Es ist anzunehmen, daß die durch die Reduktion entstandenen Sulfide mit dem Restsulfat im Glas reagieren und große SO<sub>2</sub>-haltige Blasen entstehen lassen. Diese Schaumbblasen führen Sulfatrückstände mit sich.

e) Das reduzierend geschmolzene Braunglas, im Redoxzahlbereich -15 (hell) bis -35 (dunkel), erweist sich als Sonderfall bei der Glasläuterung. Es wird oft die Beobachtung gemacht, daß sich bei Braunglas kaum Probleme mit kleinen Blasen (Gispfen) zeigen, sondern hauptsächlich mit relativ großen „reboil“-Blasen. Die meisten handelsüblichen Braungläser befinden sich wahrscheinlich auf der sehr steilen rechten Flanke des Tales in der Löslichkeitskurve, und zwar je dunkler die Farbe, desto höher auf der Kurve. Da sich die meisten Bedingungen in Braunglaswannen von einer reduzierenden Schmelze in Richtung auf oxidierende Verhältnisse in der Arbeitswanne und im Speiser ändern, ist im Glas eine Tendenz zum Minimum der Löslichkeitskurve zu beobachten, was einer starken Abnahme der SO<sub>3</sub>-Löslichkeit bzw. einer starken Oxidation des Sulfides im Glas entspricht. Diese Reboilerscheinung dürfte um so intensiver sein, je größer die Menge des gelösten Schwefels im Glas ist. Es wird deshalb empfohlen, das Braunglas so zu schmelzen, daß seine SO<sub>3</sub>-Löslichkeit ein Minimum aufweist, was ungefähr einer Redoxzahl von -23 bis -25 entspricht.

Die Erfahrung hat außerdem gezeigt, daß der Eisengehalt des Braunglases bei der Läuterung eine große Rolle spielt. Gläser mit niedrigem Eisengehalt, z. B. < 0,15 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gesamteisenoxid) sind instabil und neigen leicht zur Blasenbildung. Optimale Eisengehalte liegen bei 0,25 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und höher. Wegen der starken IR-Absorption in der Wanne bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichen Gläsern schließt man jedoch einen Kompromiß und bleibt meistens unter 0,30 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Daß höhere Eisengehalte günstiger sind für die Läuterstabilität von Braunglas, wird von Harding und Ryder [15] bestätigt. Bild 3 zeigt den Einfluß der Kohlezugabe auf den Reduktionszustand des Eisens im Braunglas (ausgedrückt als Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Verhältnis) bei verschiedenen Eisenoxidgehalten. Man erkennt, daß ab etwa 0,2 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Glas das Eisen nicht mehr durch Kohlezugabe reduziert wird, sondern es kann sich nur mehr Sulfid bilden, und die Farbe wird dadurch dunkler. Bei einem niedrigeren Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt dagegen kann das Eisen weiter reduziert werden, d. h. die Kohlezugabe kann jetzt zwei Komponenten in der Schmelze ändern, und die Farbe und somit auch die Läuterung sind nicht mehr so leicht zu

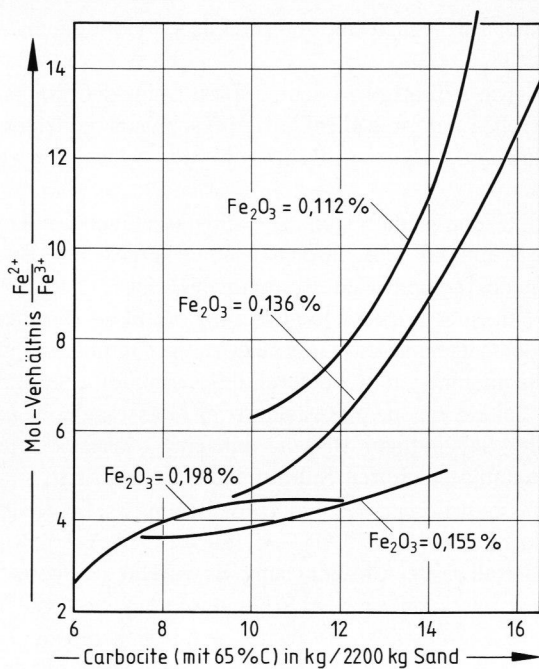


Bild 3. Abhängigkeit des Verhältnisses der Stoffmengenanteile  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  vom Kohlegehalt des Gemenges (nach Harding und Ryder [15]).

steuern. Wenn angenommen wird, daß die braune Färbung hauptsächlich durch  $\text{Fe}^{3+}$ -Sulfid zustande kommt [16], dann benötigt ein Braunglas mit wenig Eisen mehr Sulfid, um eine ausreichende Farbe zu erzielen, was eine entsprechende Neigung zur Spätblasenbildung ergibt.

#### 4. Reduktionszustand des Gemenges

Es gibt mehrere Möglichkeiten, den Reduktionszustand eines Gemenges zu berechnen oder sogar zu messen.

##### a) „Carbon Numbers“

In den 60er Jahren hat Hopkins [17] vorgeschlagen, daß alle oxidierenden und reduzierenden Komponenten in einem Gemenge eine sogenannte „carbon number“ (Kohlenstoffnummer) bekommen (Tabelle 1). Diese Faktoren — positive für oxidierende Komponenten und negative für reduzierende Rohstoffe — basieren auf praktischen und theoretischen Vergleichen der verschiedenen Oxidations- und Reduktionsmittel mit Kohlenstoff, der den Faktor —16 bekommen hat. Um die „carbon number“ eines Gemenges zu berechnen, wird von einer Sandmenge von 2000 kg ausgegangen. Die entsprechenden Gewichte der Oxidations- und Reduktionsmittel werden mit dem zuständigen Faktor multipliziert, und das ganze wird addiert.

##### b) „Redoxzahl“

In letzter Zeit haben Simpson und Myers [18] modifizierte Faktoren, sogenannte „Redoxzahlen“, die praxisbezogener sind, angegeben (Tabelle 2). Der größte Unterschied zu den „carbon numbers“ von Hopkins besteht in einem bedeutend niedrigeren Faktor für Kohlenstoff,

Tabelle 1. Carbon number nach Hopkins [17]; Oxidations-Reduktionsfaktoren verschiedener Glasrohstoffe

Menge in kg	Glasrohstoff	Faktor
<u>oxidierend</u>		
1	Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	+ 0,67
1	Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )	+ 0,56
1	Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )	+ 0,70
1	Baryt ( $\text{BaSO}_4$ )	+ 0,40
1	Salpeter ( $\text{NaNO}_3$ )	+ 0,32
<u>reduzierend</u>		
1	Kohle (C)	— 16,0
1	Schwefel (S)	— 6,4
1	Calciumsulfid (CaS)	— 4,0
1	Eisen(II)sulfid (FeS)	— 3,3
1	Chromit ( $\text{FeCrO}_3$ )	— 1,0
1	Pyrit ( $\text{FeS}_2$ )	— 3,5

Alle Gewichte basieren auf 2000 kg Sand.

Tabelle 2. Redoxzahlen nach Simpson und Myers [18]; Oxidations-Reduktionsfaktoren verschiedener Glasrohstoffe

Menge in kg	Glasrohstoff	Faktor
<u>oxidierend</u>		
1	Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	+ 0,67
1	Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )	+ 0,56
1	Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )	+ 0,70
1	Baryt ( $\text{BaSO}_4$ )	+ 0,40
1	Salpeter ( $\text{NaNO}_3$ )	+ 0,32
1	Mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ )	+ 1,09
1	Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	+ 0,25
1	Eisenoxid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	+ 0,19
1	Arsenoxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )	+ 0,93
<u>reduzierend</u>		
1	Kohle (100 % C)	— 6,70
1	Koks (85 % C)	— 5,70
1	Carbocite (65 % C)	— 4,36
1	Eisen(II)sulfid (FeS)	— 1,60
1	Pyrit ( $\text{FeS}_2$ )	— 1,20
1	Chromit ( $\text{FeCrO}_3$ )	— 1,00
1	Flußspat ( $\text{CaF}_2$ )	— 0,10
1	Arsenoxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )	— 0,93
1	Hochofenschlacke	— 0,073

Alle Gewichte basieren auf 2000 kg Sand.

nämlich —6,70. Die gleichen Verfasser schlagen folgende Redoxzahlenbereiche für die verschiedenen Glasfarben vor:

Weißglas	+ 15 bis — 1,
Grünglas	0 bis — 12,
Braunglas	— 15 bis — 35 je nach Farbintensität.

Bei der Berechnung der „Redoxzahl“ müssen übrigens kleine Verunreinigungen in den Hauptrohstoffen des Gemenges berücksichtigt werden. Viele Sandsorten, speziell die für Grün- und Braunglas, enthalten kleine Mengen

organischer Bestandteile, die einen wichtigen Einfluß auf den Reduktionszustand des Gemenges ausüben können. Bereits 1970 hat Geulen [19 und 20] darauf aufmerksam gemacht, daß Kalk und Dolomit bis zu 0,04 bzw. 0,09 % Kohlenstoff enthalten können. In gleicher Weise ist eine Kenntnis des Reduktionszustandes des Eisens in den Hauptrohstoffen ebenfalls von großer Wichtigkeit.

c) CSB-Analyse

1978 haben Manring und Davis [21] eine einfache Methode zur Bestimmung des Reduktionspotentials eines Rohstoffes vorgeschlagen (Bild 4). Sie haben die Standardmethode zur Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) von Wasser mit Hilfe von Chromschwefelsäure und Fe<sup>2+</sup>-Ammoniumsulfat auf Gemengerohstoffe modifiziert. Die Werte werden in ppm Kohlenstoff angegeben.

Diese Methode hat den großen Vorteil, daß man das Reduktionspotential von allen Rohstoffen, selbst von einem fertigen Gemenge, messen kann. Dies ist äußerst wichtig, wenn man Rohstoffe austauschen will, ohne den Reduktionszustand des Gemenges zu ändern. Der Nachteil dieser Bestimmung liegt darin, daß man nichts über die oxidierende Wirkung von Sulfaten und Nitraten, die sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen, sagen kann. Trotzdem ist es möglich, Flachglasgemenge (USA) z. B. bei 200 bis 350 und Hohlglasgemenge für Weißglas bei 500 bis 900 ppm C einzuordnen. Braunglasgemenge liegt im Bereich 1100 bis 2000 ppm C.

5. Umfärbungen

Eine genaue Kenntnis des Reduktionszustandes eines Gemenges ist besonders wichtig bei Wannenumfärbungen. Heutzutage nimmt man in der Hohlglasindustrie eine Umfärbung des Glases, z. B. von Grün auf Braun, kontinuierlich und so schnell wie möglich vor, d. h. auf eine bestehende Glasschmelze kommt Gemenge einer neuen Glasfarbe. Da man dadurch gleichzeitig zwei Gläser mit verschiedenen Oxidationsstufen nebeneinander schmilzt, können erhebliche Störungen durch starke Schaumbildung auftreten. Durch die geschickte Anwendung der SO<sub>3</sub>-Löslichkeitskurve und die Berechnung der Gemenge-Redoxzahlen kann man diese Störungen auf ein Minimum reduzieren.

Wie theoretisch zu erwarten ist, verlaufen Umfärbungen von oxidierten Gläsern auf reduzierte Gläser (Bild 2) kritischer als umgekehrt, da die SO<sub>3</sub>-Löslichkeit ständig abnimmt. Umfärbungen z. B. von Braun- auf Weißglas werden begünstigt durch die Tatsache, daß das neue, stärker oxidierte Gemenge, das auf dem alten Glas einschmilzt, aufsteigende Reboilblasen, die an der Grenzfläche zwischen beiden Schmelzen auftreten, auflösen kann. Das Bild sieht jedoch anders aus, wenn das oxidierte Glas spezifisch schwerer ist und zum Boden der Wanne sinkt. Hier kann eine sehr starke Schaumbildung auftreten. Alle Umfärbungen bei Redoxzahlen von etwa < -23 (Bild 2), d. h. das Minimum in der SO<sub>3</sub>-Löslichkeitskurve wird überschritten, sind besonders kritisch.

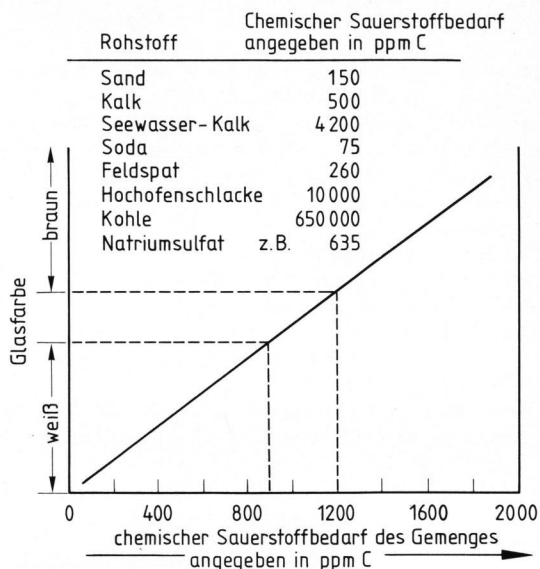


Bild 4. Reduktionszustand eines Gemenges, dargestellt als chemischer Sauerstoffbedarf (nach Manring und Davis [21]).

Brungs und Mitchell [22] haben Verfahren vorgeschlagen, um die Schaumbildung bei Umfärbungen auf einem Minimum zu halten. Im Prinzip wird zuerst der Reduktionszustand des Glases langsam geändert, ohne die Farbe zu stark zu beeinträchtigen, d. h. das Glas wird „vorkonditioniert“. Das noch verkaufsfähige Glas wird für eine bestimmte Zeit unter konstanten Bedingungen gehalten, dann wird die eigentliche Umfärbung mit geringerer Änderung der Redoxzahl und ohne allzu große Störungen durchgeführt.

Bei der Umfärbung von z. B. Braunglas auf Weißglas werden zuerst die Reduktionsmittel abgebaut, so daß das zwar helle aber gerade noch verkaufsfähige Glas im Minimumsbereich der Löslichkeitskurve liegt. Wenn nötig, wird sogar der Eisenoxidgehalt des Glases erhöht. Nach einer gewissen „Vorkonditionierungszeit“ wird ein stark oxidierendes Weißglasgemenge aufgelegt, und die eigentliche Umfärbung läuft relativ schaumfrei ab.

6. Altglasscherben

Ein heutzutage sehr wichtig gewordener Glasrohstoff, nämlich Altglasscherben, muß in diesem Zusammenhang ebenfalls berücksichtigt werden. Es ist bekannt, daß diese Scherben durch organisches Material bzw. durch Aluminium, Eisen und Blei, d. h. durch reduzierende Stoffe, verunreinigt sind. Außerdem werden die meisten Altglasscherben in Form von Mischscherben (Weiß-, Grün- und Braunglas) eingesetzt. Eine genaue Kenntnis des Reduktionszustandes der Altglasscheiben ist für einen ruhigen Verlauf der Glasschmelze äußerst wichtig, ganz besonders in Zukunft, wenn immer größere Mengen eingesetzt werden.

Herrn Dr. Kurt Becker dankt der Autor für die unterstützenden Diskussionen. Auch den Labors, die bei der Analyse der verschiedenen Glasproben behilflich waren, möchte er an dieser Stelle danken.

## 7. Literatur

- [1] Schmidt, R.: Die Rohstoffe zur Glaserzeugung. Leipzig: Akad. Verl.-Ges. Becker & Erler 1943. S. 448.
- [2] Gottardi, V.; Locardi, B. und Paoletti, G.: Comparaison de l'action affinante des sulfates de Ca, Mg et Ba au cours de l'élaboration du verre. In: Symposium sur l'élaboration du verre (fusion et affinage), Madrid 1973. C.r. Charleroi: Union sci. continentale du Verre 1974. S. 239–255. [Ref. Glastechn. Ber. **49** (1976) 76R1198.]
- [3] Dietzel, A. und Flörke, O. W.: Die Wirkung von Sulfat beim Einschmelzvorgang. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 181–185.
- [4] Jeben-Marwedel, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1959. S. 137ff.
- [5] Sneed, R. B. und Moore, H.: Sulfides speed flint glass fining. Ceram. Ind. **88** (1967) Nr. 6, S. 64–65, 80. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 100.]
- [6] Manring, W. H.; Billings, D. D.; Conroy, A. R. u. a.: Reduced sulfur compounds as melting and refining aids for flint soda-lime glasses. Glass Ind. **48** (1967) S. 374–380.
- [7] Ladue, A. W. und Parikh, P. H.: How to improve glass melting time. Ceram. Ind. **98** (1972) Nr. 2, S. 31–33. [Ref. Glastechn. Ber. **46** (1973) 73R0913.]
- [8] Shaw, F. und Jones, S. P.: Effect of sodium sulfate and furnace atmosphere on fining a container-type glass. Amer. ceram. Soc. Bull. **45** (1966) S. 1004–1008. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 101.]
- [9] Meier zu Köcker, H. und Brandt, J.: Zum Einfluß des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze. Teil I und II. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 186–192, 284–290.  
Meier zu Köcker, H. und Roy, D. C.: Zum Einfluß des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze. Teil III. Glastechn. Ber. **45** (1972) S. 139–145.
- [10] Budd, S. M.; Exelby, V. H. und Kirwan, J. J.: The formation of gas bubbles in glass at high temperature. Glass Technol. **3** (1962) S. 124–129. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 198.]
- [11] Hanke, K. P. und Scholze, H.: Einfluß des Wasserdampfes auf die Blasenbildung sulfathaltiger Glasschmelzen. Glastechn. Ber. **43** (1970) S. 475–482.
- [12] Hanke, K. P.: Einfluß von polyvalenten Ionen und Sauerstoff auf die Sekundärblasenbildung sulfathaltiger Glasschmelzen. Glastechn. Ber. **50** (1977) S. 144–147.
- [13] Budd, S. M.: Oxidation-reduction equilibria in glass with especial reference to sulphur. Vortrag auf: Annual Conf., Amer. ceram. Soc. 1965.
- [14] Myers, D. D., Trenton (USA): Pers. Mitt.
- [15] Harding, F. L. und Ryder, R. J.: Amber colour in commercial silicate glasses. J. Canad. ceram. Soc. **39** (1970) S. 59–63.
- [16] Douglas, R. W. und Zaman, M. S.: The chromophore in iron-sulphur amber glasses. Physics Chem. Glasses **10** (1969) S. 125–132. [Ref. Glastechn. Ber. **44** (1971) R71-0951.]
- [17] Hopkins, R. W.: Use of sulfates in glass. Mitt. aus: Glass Technicians, Inc., Morrisville, Pa. (USA).
- [18] Simpson, W. und Myers, D. D.: The redox number concept and its use by the glass technologist. Glass Technol. **19** (1978) S. 82–85. [Ref. Glastechn. Ber. **52** (1979) Nr. 2, 79R0282.]
- [19] Geulen, H.: Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes organischer Verunreinigungen in Glasrohstoffen. Vortrag v. d. FA III d. DGG am 8. Oktober 1970 in Frankfurt (Main). [Ref. Glastechn. Ber. **44** (1971) R71-0157.]
- [20] Geulen, H.: Über den Korngrößeneinfluß von Glasgemengekohle auf die Sulfatreduktion. Glastechn. Ber. **43** (1970) S. 41–45.
- [21] Manring, W. H. und Davis, R. E.: Controlling redox conditions in glass melting. Glass Ind. **59** (1978) Nr. 5, S. 13–16, 23–24, 30. [Ref. Glastechn. Ber. **52** (1979) Nr. 3, 79R0535.]
- [22] Brungs, M. und Mitchell, R.: Development of colour during changes between glasses of different oxidation states. Glass Technol. **18** (1977) S. 174–177. [Ref. Glastechn. Ber. **51** (1978) 78R1502.]