

DK 662.613.5:546.224-31:662.753:662.767:666.1.031.13:53.08

## Zum Einfluß des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze

### Teil I. Experimentelle Untersuchungsmethodik und Meßwertermittlung

Von HEINZ MEIER ZU KÖCKER, Berlin, und JOACHIM BRANDT, Aachen

(Herrn Professor Dr. phil. habil. C. KRÖGER zum 65. Geburtstag am 27. Mai 1969)

(Mitteilung aus dem Rudolf-Drawe-Institut für Brennstofftechnik der Technischen Universität Berlin und dem Institut für Brennstoffchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 1. August 1968)

Die in zunehmendem Maße eingeführte Beheizung der Glasschmelzöfen durch Verbrennung von schwefelhaltigen Heizölen und von Kohlenwasserstoffgasen läßt in der Praxis die Frage nach dem möglichen Einfluß des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze nicht verstummen. Da die Ergebnisse diesbezüglicher Laboruntersuchungen erheblich von der gewählten Versuchsmethodik beeinflusst werden können, wurde eine möglichst praxisnahe Beaufschlagung der Glasschmelze mit realen Ofenabgasen bekannter Zusammensetzung angestrebt. Über die angewandte Versuchsmethodik und Meßwertermittlung zur Untersuchung des Einflusses des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze wird berichtet. Der experimentelle Teil der Untersuchungen wurde im Institut für Brennstoffchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

In der modernen Energiewirtschaft wird u. a. zur Deckung plötzlichen oder periodischen Spitzenbedarfs eine weitgehende, freizügige Austauschbarkeit der Energieträger angestrebt und durch die Möglichkeiten der neuzeitlichen Brennerentwicklung erleichtert.

Für die Praxis der direkt befeuerten Wärmegüter, wie z. B. die Glas- und Stahlschmelze, ergeben sich daraus unter Umständen ganz gewichtige Schwierigkeiten. Bevor diese Industriezweige sich einer Belieferung und Verwertung unterschiedlicher Energieträger (z. B. Heizöle einerseits und Kohlenwasserstoffgase sowie Erdgas andererseits) öffnen können, muß gewährleistet sein, daß das Wärmegut durch keine der in den verschiedenen Energieträgern in unterschiedlichen Konzentrationen enthaltenen Verunreinigungen (Vanadin, Schwefel, Metalloxide usw.) während des Schmelzvorganges negativ beeinflusst und in seiner Qualität gemindert wird.

Gegenüber den in früheren Jahren verwendeten Heizgasen enthalten die zur Befuerung der Glasschmelzöfen eingesetzten Heizöle wesentlich höhere Schwefelgehalte, so daß in erster Näherung angenommen werden muß, daß auch die mit der Glasschmelze im Stoffaustausch stehenden Ofengase eine höhere Konzentration an Schwefelverbindungen aufweisen, so daß ein verstärkter schädigender Einfluß auf die Glasschmelze zu erwarten wäre. In der Praxis wurde jedoch ein erheblich hinter den ersten Befürchtungen zurückbleibender Einfluß des Ofengasschwefels festgestellt, der nur durch die gleichzeitige gegensätzliche Wirksamkeit weiterer Parameter zu erklären war.

Im Auftrage der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG) und in enger Zusammenarbeit mit dem Fachausschuß III „Formgebung und Schmelze“ in der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft (DGG) wurde deshalb ein Untersuchungsprogramm begonnen, das Aufschlüsse über die Art des Einflusses des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze und dessen Abhängigkeit von weiteren Parametern im technischen Prozeßablauf geben sollte. Als wesentlich wurde angesehen, daß im Gegensatz zu bereits früher von verschiedener Seite durchgeführten Laborversuchen das schwefelhaltige Ofengas nicht durch  $\text{SO}_2$  oder ein  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Gasgemisch simuliert werden sollte, sondern daß ein reales heißes Ofengas bekannter Zusammensetzung mit variierbaren Schwefelgehalten zur Beaufschlagung der Glasschmelze herangezogen werden sollte.

Außer der glastechnischen Untersuchung war somit vorweg das Problem einer möglichst direkten Überführung eines heißen, in seiner Zusammensetzung kontrollierten Ofengases auf die Oberfläche einer Glasschmelzprobe zu lösen.

#### 1. Versuchseinrichtung

Die Forderung, ein reales heißes Ofengas auf die Glasschmelze einwirken zu lassen, war nur durch die räumlich enge Verbindung einer Brennereinrichtung mit dem Hochtemperatur-Versuchsofen zu erreichen, in dem die Glasschmelzprobe auf der gewünschten Arbeitstemperatur gehalten wurde. Da weiterhin die Ölverbrennungsanlage in ihrem Durchsatz den technischen Möglichkeiten des Hochtemperatur-Versuchsofens angepaßt werden mußte, war eine eigene Brennerkonstruktion für den Verbrennungsteil unumgänglich.

Bild 1 gibt zunächst ein Schema der Versuchsanlage, die aus den drei wesentlichen funktionellen Abschnitten besteht: 1. Verbrennungseinrichtung, 2. Hochtemperatur-Versuchsofen, 3. Analysereinrichtung.

##### 1.1. Verbrennungseinrichtung — Zerstäuber

Dieser Teil der Versuchsanlage wurde völlig in sich abgeschlossen und unabhängig von den angeschlossenen Einrichtungen aufgebaut. Er kann somit auch für andere Untersuchungen herangezogen werden [6].

Die Verbrennungseinrichtung besteht aus einer vertikalen zylindrischen Brennkammer aus Kieselglas (65 mm  $\times$  2 mm  $\times$  450 mm). Der Brennkammerfuß ist aus Stahl und wassergekühlt. In diesen Fuß ist der Zerstäuber bzw. Brenner eingesetzt. Der Brennerdurchsatz ist auf maximal 1 kg/h ausgelegt. Durch die gewählte Düsenform wird ein möglichst enger Zerstäubungskegel angestrebt, um eine nur geringe Beaufschlagung der Brennkammerwände durch Öltröpfchen zu erreichen. Die gewünschte Flammenlänge wird durch eine besonders gründliche Durchmischung unmittelbar hinter dem Brennermund erreicht. Die Aufteilung des Luftstromes in Primär- und Sekundärluft erfolgt zur Vereinfachung der Mengen- und Drucküberwachung innerhalb des Brenners. Ein Schnittbild des konstruierten Mitteldruckluftzerstäubers zeigt Bild 2.

Die Ofengase verlassen die Brennkammer durch eine Stahlpanzerrohr-Absaugleitung. Die mit Hilfe eines Gebläses durch Injektorwirkung abgesaugten Ofengase werden nach Passieren der Analysereinrichtungen ins Freie geblasen. Zur Zugregelung ist in die Absaug-

leitung eine Drosselklappe eingebaut. Zur Verbrennungseinrichtung gehört die Zufuhr von Öl und Verbrennungsluft. Das Öl wird dem Vorwärmer (90 °C) entnommen und strömt durch eine geheizte Kupferleitung dem Brenner zu. Aus einem 3,5 atü-Druckluftnetz wird die Verbrennungsluft über Reduzierventil und Schwebekörpermeßgerät dem Brenner zugeführt.

Die Temperaturüberwachung des Ofengases erfolgt über ein Pt-PtRh-Thermoelement unmittelbar oberhalb der zylindrischen Brennkammer. Die Drucküberwachung mit U-Rohrmanometern erfaßt den Ölvorwärmer, die Brennkammer und die Zuleitung der Verbrennungsluft. Gesteuert wird die Verbrennungseinrichtung manuell nach der CO<sub>2</sub>-(URAS) und Sauerstoffkonzentration (MAGNOS) im Ofengas, bzw. nach der Ofengastemperatur (siehe auch Analyseneinrichtungen).

Für die glastechnischen Untersuchungen wurde unmittelbar oberhalb der zylindrischen Brennkammer in die Absaugleitung rechtwinklig ein Stutzen eingeführt, durch den eine Teilmenge des heißen Ofengases in den Hochtemperatur-Versuchsofen und über die dort angeordnete Glasschmelzprobe geleitet werden konnte.

### 1.2. Hochtemperatur-Versuchsofen — Glasschmelze

Der zur Aufnahme der Glasschmelzen eingesetzte Hochtemperatur-Rohrofen der Firma Heraeus (Typ: RoR 2.5/30) hat eine Weba-Spezial-Rhodiumwicklung und erlaubt eine Höchsttemperatur von 1700 °C. Der Ofen beheizt ein Degussit-Al-23-Arbeitsrohr (15 mm × 20 mm × 500 mm) auf einer Länge von 250 mm. Dieses Arbeitsrohr ist mit dem V<sub>2</sub>A-Stahlstutzen der Abgasleitung verbunden. Auf der Ofenabgasseite ist über einen Kieselglas-Kugelschliff das Arbeitsrohr mit der Zuleitung zum SO<sub>3</sub>-Sammler (siehe Analyseneinrichtungen) verkittet. Der über der Brennkammer abgeteilte Ofengas-Teilstrom durchströmt das Arbeitsrohr, in dem sich ein Schiffchen mit der Glasschmelze befindet, und tritt nach Verlassen des Arbeitsrohres in die SO<sub>2</sub>- bzw. SO<sub>3</sub>-Analyseneinrichtung ein.

### 1.3. Analytische Einrichtungen

Die für die Versuchsdurchführung notwendigen analytischen Einrichtungen sind in zwei funktionell differenzierte Gruppen zu unterteilen. Die eine Gruppe dient der Kontrolle der Verbrennungsanlage, die zweite Gruppe erfaßt die Meßergebnisse des glastechnischen Versuchsablaufes.

#### 1.3.1. Analytische Überwachung der Verbrennungsanlage

Bei einer vollständigen Verbrennung im Luftüberschußbereich ist die Einstellung der Verbrennungsanlage bei Kenntnis der Elementarzusammensetzung des Brennstoffes hinreichend durch den CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Gehalt der Rauchgase gekennzeichnet. Beide Abgaskomponenten wurden deshalb kontinuierlich mit Hilfe eines URAS- bzw. MAGNOS-Gerätes gemessen und registriert.

Im stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Verbrennungsbereich treten zusätzlich zu den Abgasbestandteilen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O der Maximumoxydation, CO und Ruß als Produkte der Minimumoxydation auf sowie H<sub>2</sub> und unvollständig verbrannte Pyrolyseprodukte der Brennölkohlenwasserstoffe. Der Grad des Ausbrandes und die Zusammensetzung des Ofengases konnten für diese Fälle, nämlich die Erzeugung einer reduzierenden Ofengasatmosphäre, unter Hinzunahme eines Orsatgerätes, eines Janak-Gaschromatografen sowie eines Bosch-Rauchgastesters für die Rußbestimmung ermittelt werden.

#### 1.3.2. SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>-Analyse

Die im glastechnischen Untersuchungsteil fest installierten Analyseneinrichtungen beschränkten sich auf eine ausführliche SO<sub>2</sub>- und SO<sub>3</sub>-Analytik.

Die Konzentration des SO<sub>2</sub>-Gehaltes wurde auf zwei verschiedene Arten bestimmt, einmal diskontinuierlich nach Abtrennung des SO<sub>3</sub>-Anteiles durch Absorption in einer Frittenwaschflasche mit einer 3prozentigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung und anschließender Titration der gebildeten Schwefelsäure in Natronlauge und Bromphenolblau als Indikator. Zum andern wurde die SO<sub>2</sub>-Konzentration

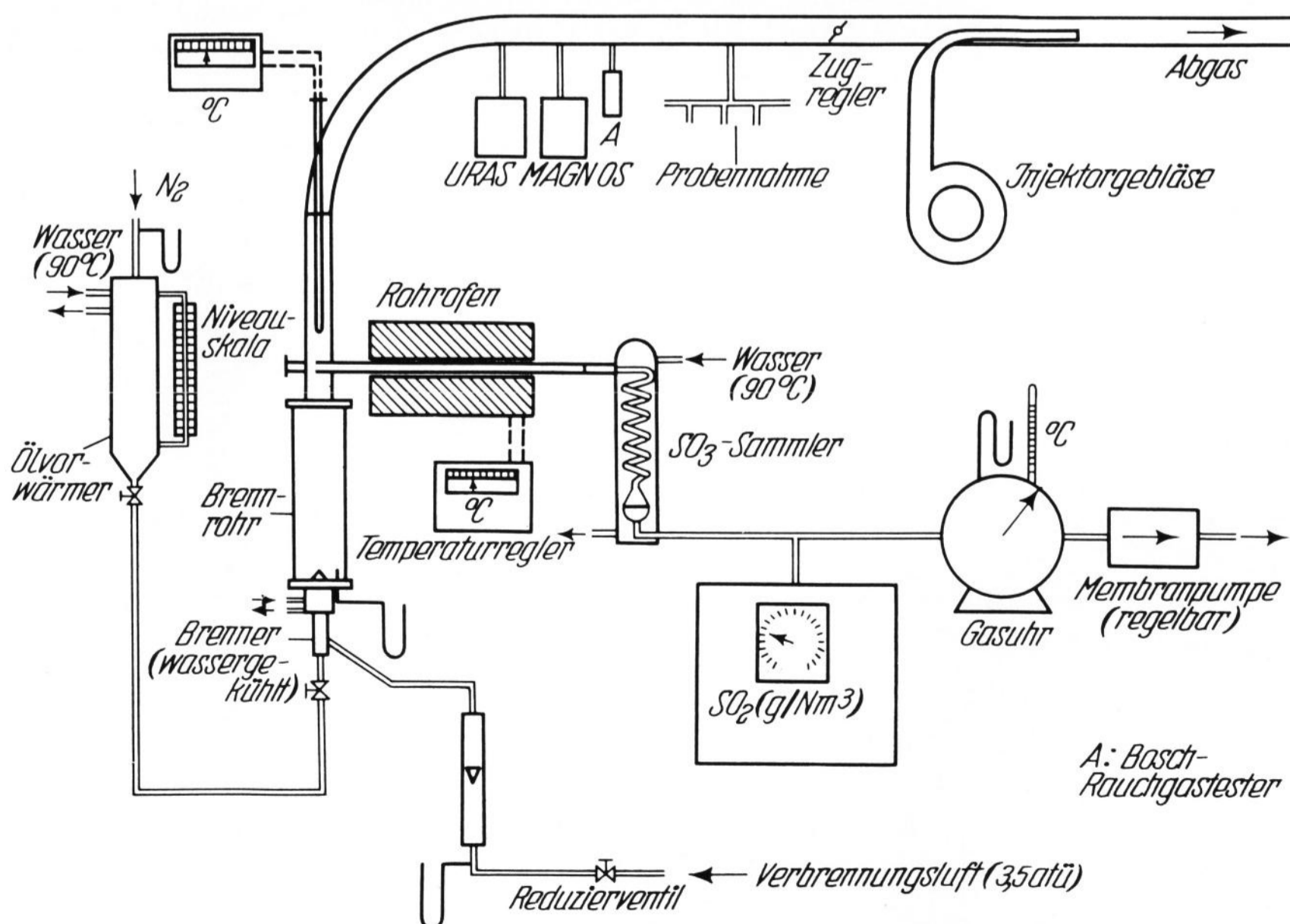


Bild 1. Schematische Darstellung der Versuchsanlage.

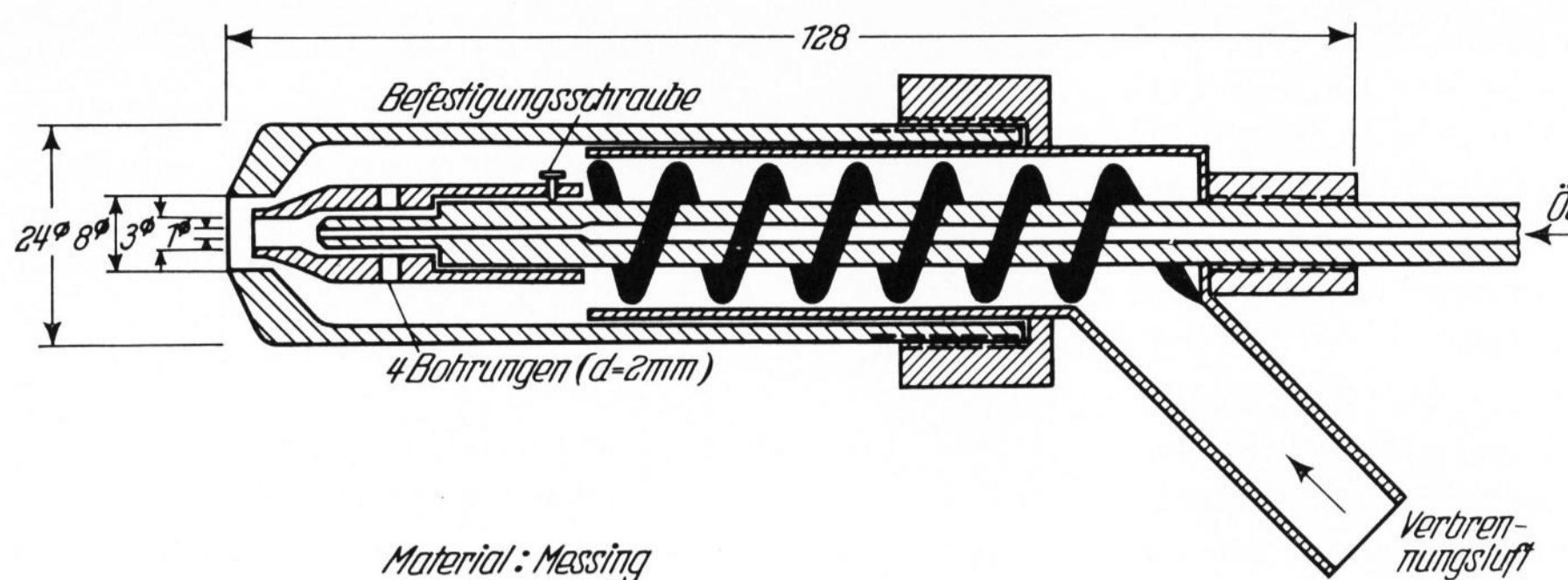


Bild 2. Schnittbild des Mitteldruck-Luftzerstäubers.

im Ofengas kontinuierlich in einem Mikrogas MSK-SO<sub>2</sub>-E 1 (Wösthoff) gemessen und registriert.

Die nach wie vor problematische SO<sub>3</sub>-Analyse wurde nach ausgedehnten Vorversuchen in Anlehnung an die vom Shell-Forschungsinstitut in Thornton auf der Grundlage der Kondensationstechnik entwickelte Bestimmungsmethode ausgeführt [1; 3]. Danach wird in einem auf 60 bis 90 °C temperierten Sammelgefäß aus Pyrexglas die im Ofengas enthaltene Schwefelsäure kondensiert und nach Auswaschen mit einer 5prozentigen Isopropanol-Lösung durch Titration mit Natronlauge und Bromphenolblau als Indikator bestimmt. Die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungsmethode bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen wurde eingehend überprüft und bei einem absoluten durchschnittlichen Fehler von -4,4% als für die Untersuchung für ausreichend erkannt.

## 2. Versuchsdurchführung — Meßwertermittlung

### 2.1. Versuchsdurchführung

Zu Beginn der Versuche wurde zunächst die Verbrennungsanlage einreguliert und auf konstante Ofengaszusammensetzung gefahren. Nebenher wurde in einem elektrischen Muffelofen die Glasprobe aufgeschmolzen, bevor sie zum Versuch in den Hochtemperatur-Rohröfen überführt und während einer Stunde auf der vorgesehenen Arbeitstemperatur gehalten wurde.

In allen Fällen wurde das gleiche Grund-Brennöl, ein „Leichtes Gasöl“ (Tia Juana) mit unterschiedlichen Schwefelgehalten (0,8; 2,4 und 4,8 Gew.-%) eingesetzt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Eigenschaften des leichten Gasöles

Dichte (15 °C) in g/cm <sup>3</sup>	0,8597	Viskosität in °E (15 °C)	1,62
Siedetemperatur (mittlere) in °C	283	Kohlenstoff in %	85,8
Flammpunkt in °C	99	Wasserstoff in %	13,0
Brennwert H <sub>0</sub> kcal/kg	10768	Schwefel in %	0,8

Die beiden höheren Schwefelgehalte wurden durch Aufschwefeln mit CS<sub>2</sub> oder elementarem Schwefel eingestellt.

Ebenfalls konstant blieb die Zusammensetzung der Glasschmelze, die zur besseren Ausdeutung der Versuchsergebnisse zunächst sulfatfrei blieb. Das Rohstoffgemenge bestand deshalb aus den analysenreinen Substanzen CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>. Nach ZSCHIMMER

und DIETZEL [7] gibt es im System Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> einen zusammenhängenden Streifen geringster Entglasung („Glaslinie“) für Gläser, deren (CaO + Na<sub>2</sub>O)-Gehalt 26% beträgt. Da in den durchzuführenden Versuchen die Glasproben anschließend auch mikroskopisch untersucht werden sollten, mußte eine Entglasung nach Möglichkeit vermieden werden. Deshalb wurde für die Glasproben einheitlich die Zusammensetzung (in Gew.-%): 74 SiO<sub>2</sub>, 10 CaO, 16 Na<sub>2</sub>O gewählt.

Das Gemenge wurde im Muffelofen innerhalb von 3 h auf 1200 °C aufgeschmolzen und während 2 h auf dieser Temperatur gehalten. Die an der Luft abgekühlten Glasproben erwiesen sich als klar und durchsichtig und wurden in dieser Form in Keramik- oder Platinschiffchen in den Hochtemperatur-Rohröfen eingesetzt.

Das Versuchsprogramm sah die Variation folgender Parameter vor: 1. Veränderung des Schwefelgehaltes im Brennöl (S = 0,8; 2,4 und 4,8 Gew.-%), 2. Änderung der Schmelzentemperatur (T<sub>s</sub> = 600; 800; 900; 1000; 1100; 1200; 1250; 1300; 1400 und 1500 °C), 3. Variation der Luftüberschußzahl (in der Verbrennungseinrichtung) (λ = < 1; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3 und 1,45) und 4. Veränderung der Kontaktzeiten (t = 1, 2, 3 und 4 h).

Alle diese Versuchsparameter konnten durch entsprechende Vorbereitung des Brennöles (Schwefelgehalt), Regulierung der Brenneranlage (Luftverhältnis) und Programmierung der Versuchsbedingungen im Hochtemperatur-Rohröfen (Schmelzentemperatur und Kontaktzeit) eingestellt und hinsichtlich ihrer Einflüsse auf die Versuchsergebnisse überprüft werden.

### 2.2. Meßwertermittlung

Als die eigentlichen Versuchsergebnisse sind die effektiven Einflüsse des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze zu werten. Gerade aber die Feststellung dieser Einflüsse gestaltet sich überaus schwierig.

Man geht davon aus, daß auf Grund des an der Oberfläche der Glasschmelze zwischen dieser und der Ofengasatmosphäre stattfindenden Stoffaustausches eine Aufnahme des Ofengasschwefels durch die Glasschmelze in Form der Oxide erfolgt. Diese Aufnahme durch Gewichtskontrolle zu verfolgen, wäre nur dann zulässig, wenn sie ausschließlich und in einer Richtung erfolgte, was im praktischen Prozeßablauf wegen der verschiedenen Dampfdruck- und Gleichgewichtsverhältnisse nicht gegeben ist.

Versuche, die aufgenommenen Schwefeloxidemengen durch die analytische Verlustbestimmung an SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> im Ofengas vor und nach der Reaktion mit der

Bild 3. Einfluß des Tiegelmaterials auf die sekundäre SO<sub>3</sub>-Bildung.

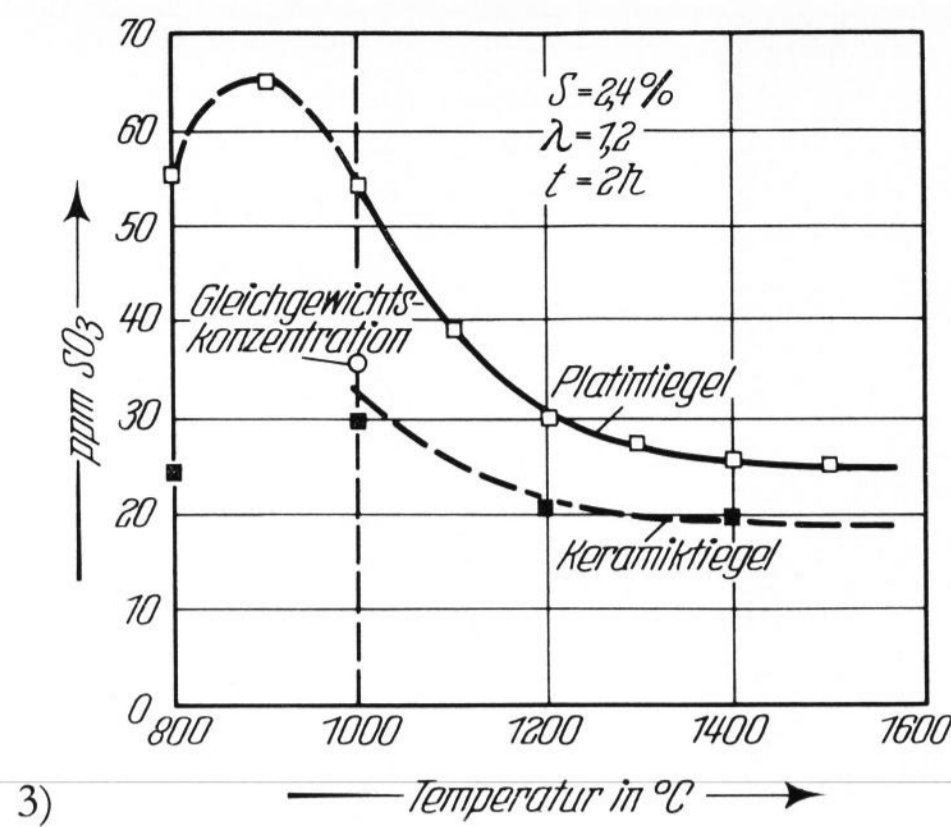
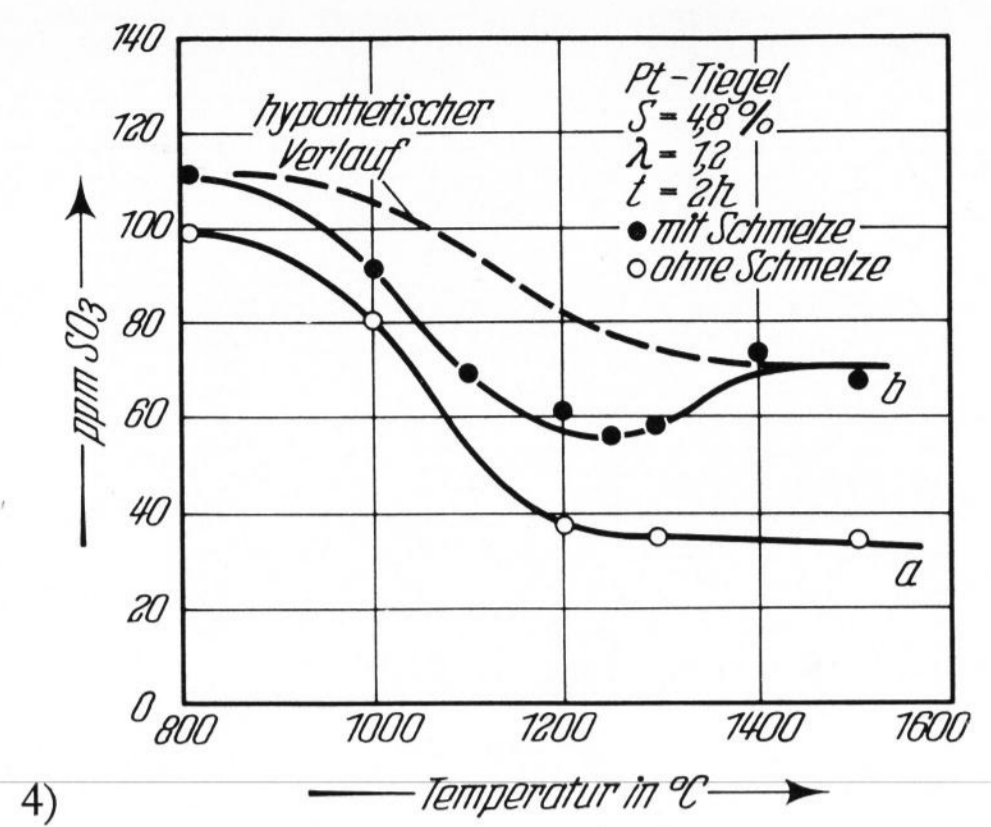


Bild 4. SO<sub>3</sub>-Konzentrationsverlauf im Abgas in Abhängigkeit von der Temperatur mit und ohne Glasschmelze.



Glasschmelze zu ermitteln, haben zu der Erkenntnis geführt, daß die Versuchsergebnisse nur eine qualitative bzw. richtungsweisende Deutung zulassen. Die Ursachen hierfür liegen in zwei unterschiedlichen Befunden.

Einmal sind die Störeffekte bei der analytischen Erfassung der von der Glasschmelze absorbierten Schwefeloxidmengen um eine Größenordnung zu hoch. Es werden außer von der Glasschmelze offensichtlich, z. B. von Alkalidämpfen, Schwefeloxide gebunden, aus der heißen Reaktionszone mit dem Gasstrom abtransportiert und in Form von Sulfatcondensaten an kälteren Stellen der Reaktionsstrecke wieder abgeschieden, eine Feststellung, die der Praxis nicht unbekannt ist. Da diese niedergeschlagenen Sulfatmengen der analytischen Schwefeloxidbestimmung im abströmenden Ofengas entzogen werden, erhöhen sich fälschlicherweise die als von der Glasschmelze aufgenommen ausgewiesenen Schwefeloxidmengen.

Zum anderen lassen sich selbst bei den relativ hohen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen nach Passieren des Hochtemperatur-Rohrofens nicht die ursprünglich im Ofengas vorhandenen Gehalte an SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> exakt wiederfinden, da einmal auch das Reaktionsrohr Gasbestandteile sorbiert — ein Vorgang, der nur nach langzeitiger Sättigung einem Gleichgewicht zuzuführen ist — und zum zweiten eine sekundäre Beeinflussung des SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>-Gleichgewichtes auf Grund der Temperaturverhältnisse in dem Hochtemperatur-Rohrofen in Betracht gezogen werden muß.

Wie stark in Verbindung mit katalytisch wirksamen Verbindungen diese sekundäre Gleichgewichtsbeeinflussung sein kann, weisen die SO<sub>3</sub>-Analysen aus Vorversuchen aus (Bild 3), in denen die Wirkung der Keramik- und Platintiegel auf diese sekundäre SO<sub>3</sub>-Bildung überprüft wurde. Nicht nur Platin wirkt bekannterweise katalytisch, sondern auch die Gegenwart der Glasschmelze (obwohl eindeutig sulfatfrei) erhöht den ursprünglichen SO<sub>3</sub>-Gehalt in der Ofengasatmosphäre (Bild 4), während der SO<sub>2</sub>-Gehalt entsprechend abnimmt. Das Absinken der SO<sub>3</sub>-Konzentrationskurve b etwa ab 900 °C ist die Folge der SO<sub>3</sub>-Aufnahme durch die Glasschmelze. Oberhalb 1300 °C wird diese Aufnahme des SO<sub>3</sub> durch die in zunehmendem Maße wirksamer werdende Sulfatzersetzung wieder aufgehoben, so daß der hypothetisch zur Kurve a (ohne Glasschmelze) parallel gezeichnete Konzentrationsverlauf (gestrichelte Kurve) wieder erreicht wird.

Die gestrichelte Kurve soll den wahrscheinlichen Verlauf der SO<sub>3</sub>-Konzentration bei Gegenwart der Glasschmelze aber ohne Berücksichtigung einer SO<sub>3</sub>-Aufnahme durch die Glasschmelze andeuten.

Eine weitgehend exakte Erfassung der von der Glasschmelze aufgenommenen Schwefeloxidemengen erschien deshalb nur über eine gravimetrische analytische Sulfatbestimmung in der Glasprobe nach Abschluß des Versuches möglich.

Die quantitative Bestimmung der SO<sub>3</sub>-Gehalte im Glas erfolgt nach einer von GEBHARDT<sup>1)</sup> und SISTERMANNs entwickelten Methode [2], die eine schnelle und genaue Erfassung des Sulfatgehaltes in Kalk-Natron-Gläsern erlaubt.

Die Glasprobe wird dabei gemörsert und unter Zusatz eines Eisen-Zinn-Gemisches als Reduktions- und Flußmittel im trockenen Sauerstoffstrom auf 1350 °C erhitzt. Das hierbei entstehende Schwefeldioxid wird entweder in eine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung geleitet und anschließend mit Natronlauge potentiometrisch titriert oder aber in Wasser geleitet und jodometrisch bestimmt.

<sup>1)</sup> Herrn Dr. GEBHARDT und Mitarbeitern danken die Autoren für die Durchführung der quantitativen Sulfatbestimmung im Zentrallaboratorium der Vereinigten Glaswerke Aachen.

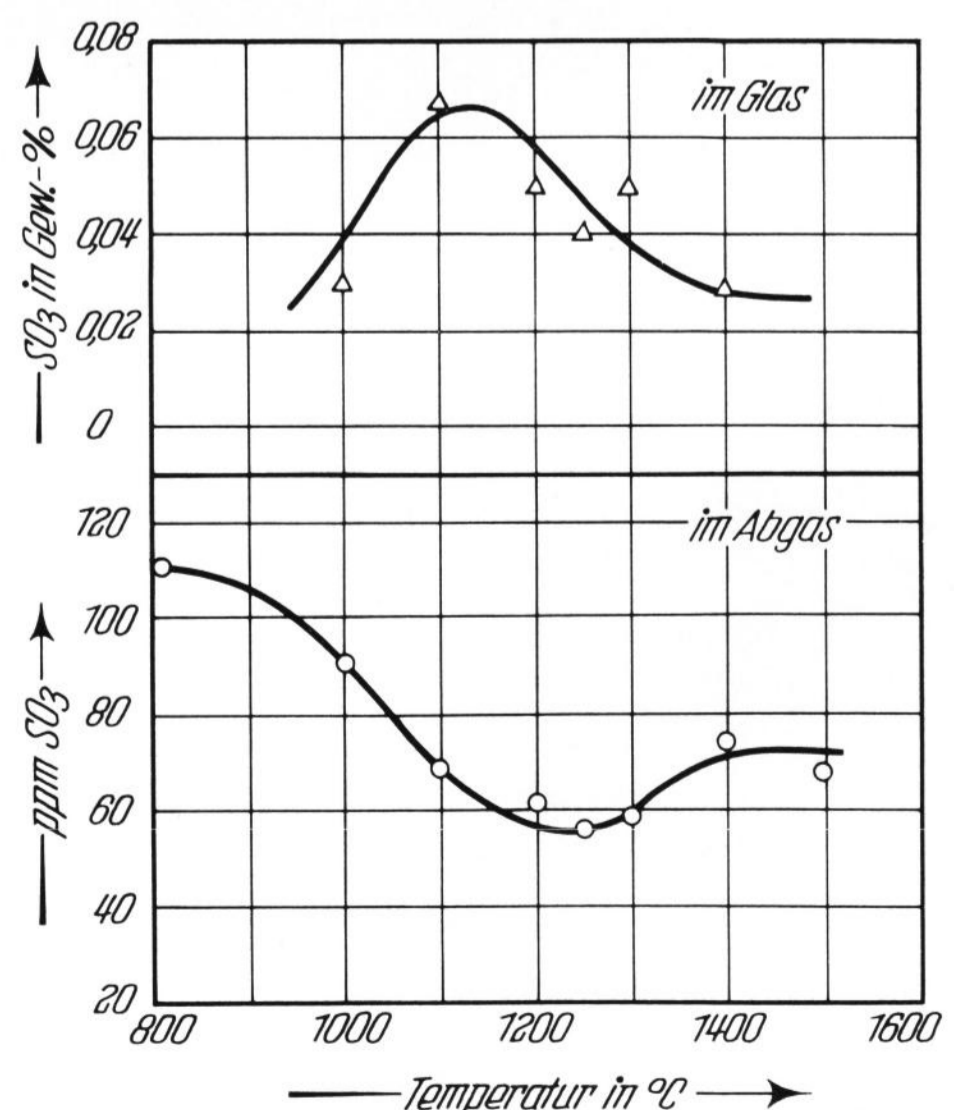
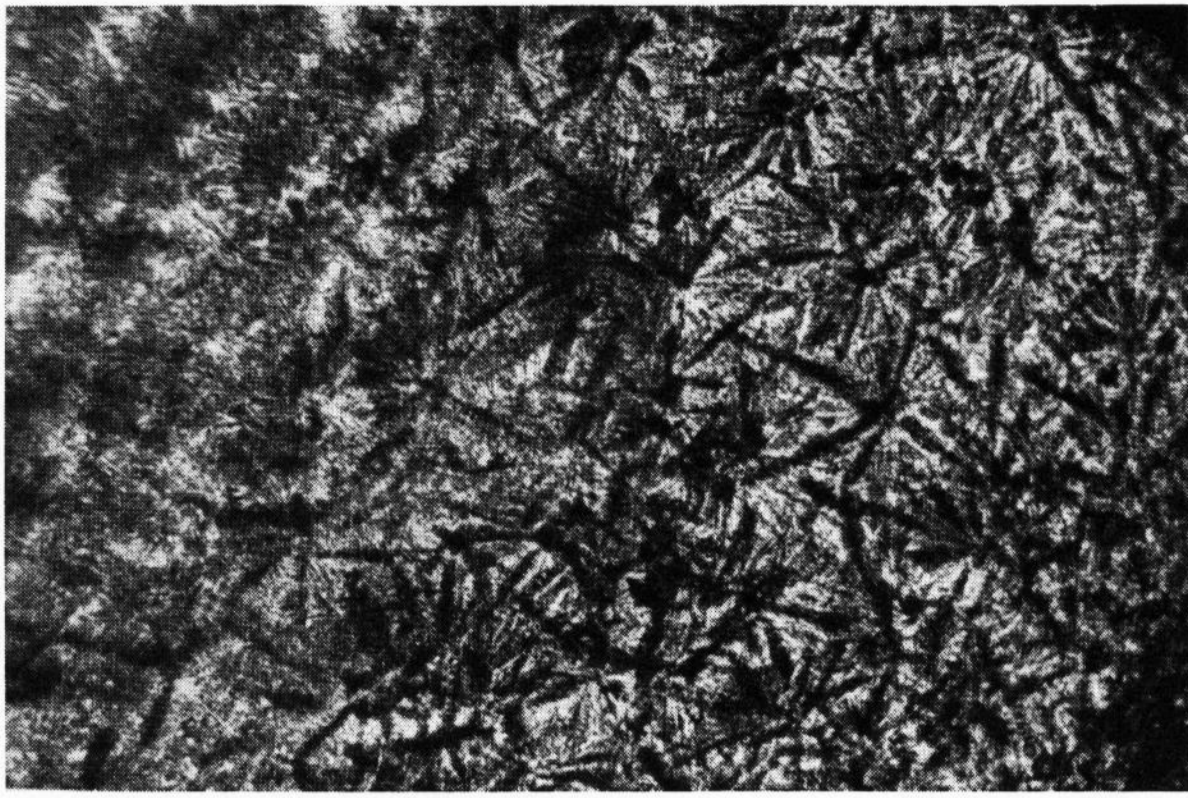
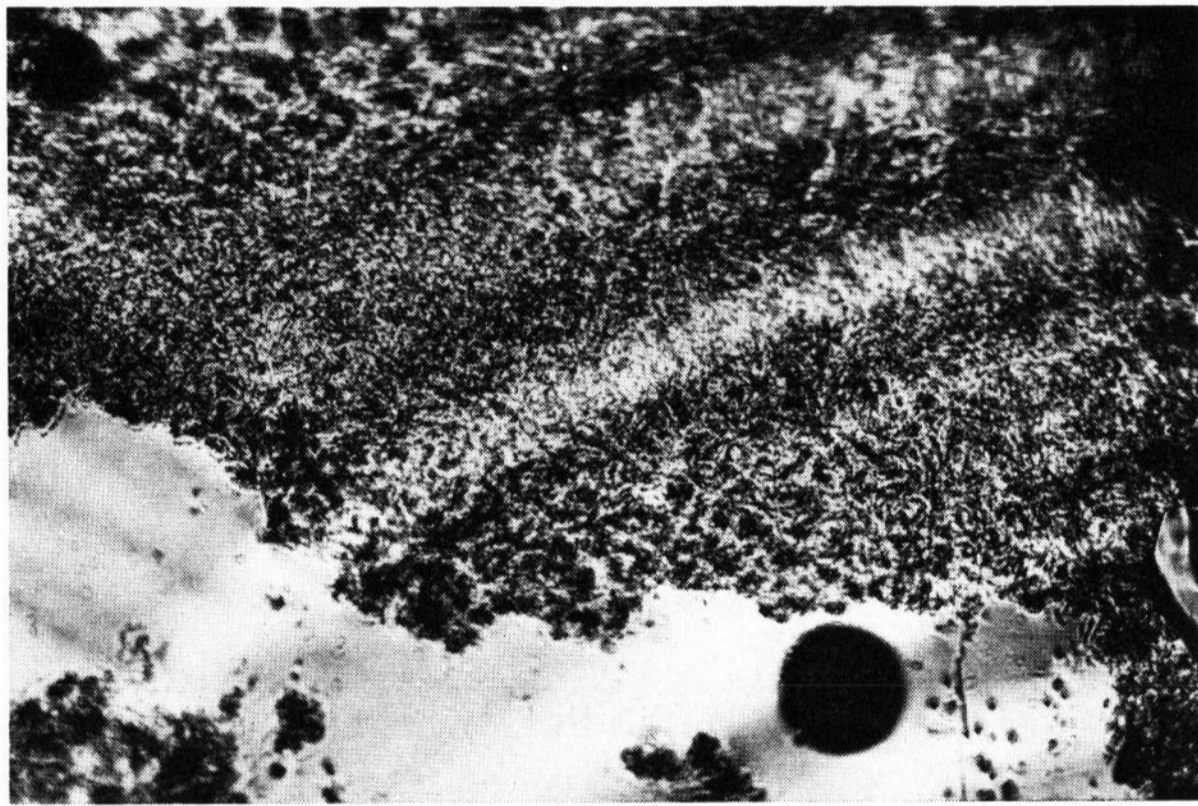


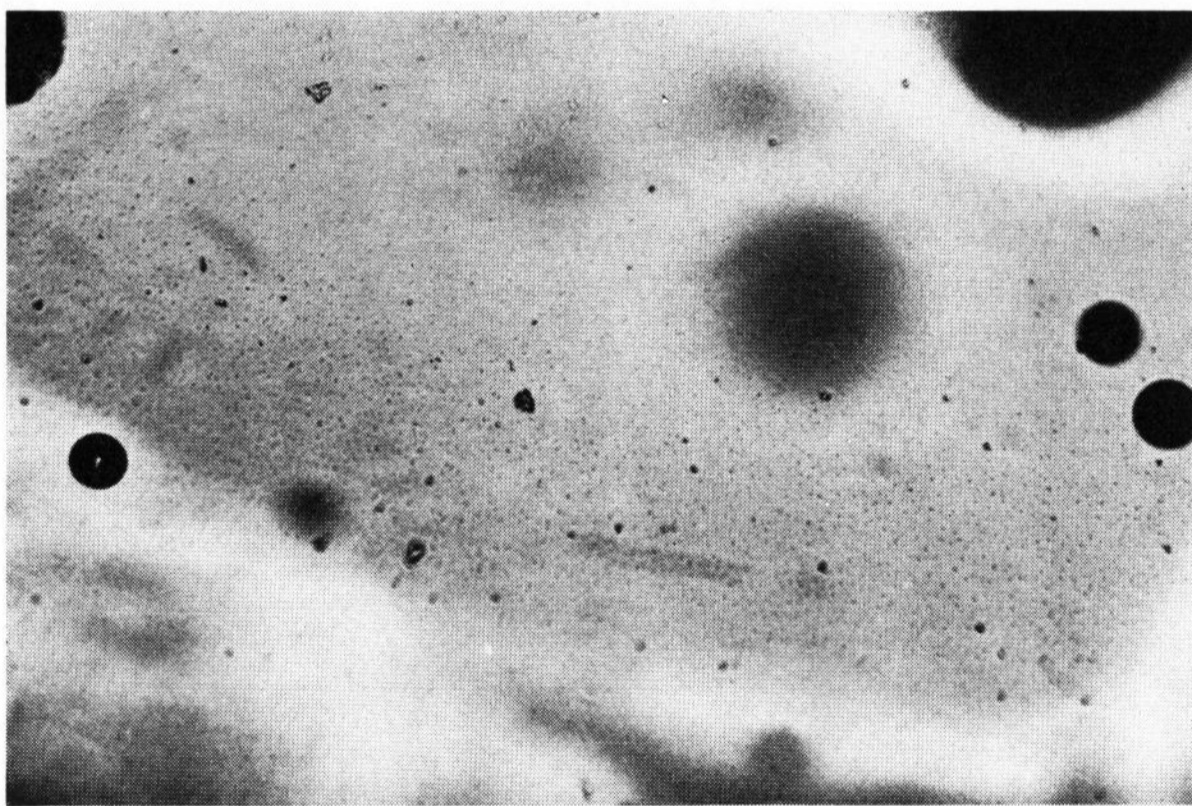
Bild 5. Gegenüberstellung der gasanalytischen und gravimetrischen SO<sub>3</sub>-Meßergebnisse im Abgas und im Glas.



a)



b)



c)

Bilder 6 a bis c. Mikroaufnahmen der Glasschmelzenoberfläche;  
Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Gallebildung  
(S = 4,8%,  $\lambda = 1,2$ , t = 2 h),  
a) T = 1000 °C, b) T = 1100 °C, c) T = 1300 °C.  
Vergr. etwa 150fach.

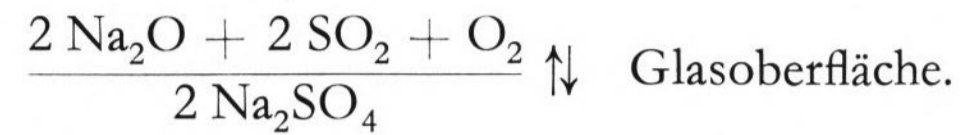
Die Gegenüberstellung der gasanalytischen und gravimetrischen Analysenergebnisse in Bild 5 beweist eine gute qualitative Übereinstimmung hinsichtlich des Temperaturbereiches und des Maximums der  $\text{SO}_3$ -Aufnahme durch die Glasschmelze. Ein Vergleich der absoluten  $\text{SO}_3$ -Mengen ist wegen der erwähnten Störeffekte bei der gasanalytischen Bestimmung nicht sinnvoll.

Mit dem Ergebnis der gravimetrischen Sulfatbestimmung ist aber lediglich die Aussage über die insgesamt von der Glasprobe aufgenommene Schwefeloxidmenge verbunden, mit dem Ergebnis der gasanalytischen Untersuchung die Aussage, wieweit  $\text{SO}_2$  und/oder  $\text{SO}_3$  aufgenommen werden.

Die Art des Einflusses des von der Glasschmelze aufgenommenen Schwefeloxides auf die Qualität der erschmolzenen Glasprobe wird in keiner Weise mit diesen Meßwerten gedeutet.

Da nach überwiegender Ansicht eine rein physikalische Lösung der Schwefeloxide im Glas vernachlässigt werden kann, muß der Hauptanteil chemisch im Glas (primär) als Sulfat gebunden werden [4].

Nach JEBSEN-MARWEDEL [5] stehen an der Glasoberfläche folgende vereinfachte Reaktionen im Gleichgewicht



Die Zersetzungstemperatur von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ohne Gegenwart von  $\text{SiO}_2$ ) liegt bei 1240 °C [5]. Im umgekehrten Sinn ist diese Temperatur auch als Kondensationspunkt für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu betrachten. Es wird nun angenommen, daß im Temperaturbereich unter 1240 °C bei Verlagerung des Gleichgewichtes zur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Bildung sich auf der Schmelzenoberfläche ein Niederschlag von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bildet, eine „Gallehaut“, die sehr ungünstige Auswirkungen auf die Schmelzenoberfläche und die Ofenbausteine hat. Außer Alkali sind auch die in den jeweiligen Glasgemengen enthaltenen Erdalkalien (Mg und Ca) in Form des Sulfats am Aufbau der Gallehaut beteiligt.

Die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Schicht an der Oberfläche kann einmal durch Diffusion oder Umschichtung in die Glasschmelze hineinwandern, zum anderen hat sie für verschiedene Gemengebestandteile ein erhebliches Lösungsvermögen, so daß es auf der Glasoberfläche zu stern- oder kraterförmigen Auswürfen kommt, wodurch Material aus den tieferen Schichten der Glasschmelze an die Oberfläche gelangt.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, daß sich die Einflüsse des Ofengasschwefels im wesentlichen auf der Oberfläche der Glasschmelze bemerkbar machen, so daß sich zu ihrer Charakterisierung eine mikroskopische Untersuchung anbietet.

### 2.3. Mikroskopische Untersuchung

In Erweiterung des Untersuchungsprogramms wurden deshalb die beaufschlagten Glasproben vor der gravimetrischen Sulfatbestimmung unter dem Mikroskop im Durchlicht bei etwa 150facher Vergrößerung untersucht. Die Schädigung der Glasoberflächen war, soweit die Glasproben unter oxydierenden Bedingungen beaufschlagt worden waren, als milchige Trübung bereits mit bloßem Auge zu erkennen. Die bei neutraler und reduzierender Ofenatmosphäre (1000 °C) erschmolzenen Gläser zeigten eine gleichmäßige, nicht auf die Glasoberfläche beschränkte Braunfärbung, bei der es sich nach JEBSEN-MARWEDEL [4] um eine Polysulfidbildung handeln dürfte.

Die mikroskopische Auswertung wurde jedoch erheblich dadurch erschwert, daß — wie sich durch weiterhin noch hinzugezogene röntgenografische Untersuchungen bestätigen ließ — gleichzeitig mit der Kondensation von Sulfat auf der Glasoberfläche Entglasungen auftraten. Diese Entglasungen entstanden möglicherweise als Auswirkung der durch das Lösungsvermögen der Gallehaut hervorgerufenen Inhomogenitäten in der Glasoberfläche.

Für diese Auffassung sprechen drei Gründe: 1. In Parallelversuchen ohne Abgasbeaufschlagung der Schmelzen unter sonst gleichen Bedingungen blieben alle Glasproben klar, die Oberflächen ungestört; 2. Bei der röntgenografischen Untersuchung wurde festgestellt, daß (bis auf eine Ausnahme) Sulfat- und Entglasungskristalle gleichzeitig auftraten; 3. In allen Fällen erfolgte die Entglasung ausschließlich an der Probenoberfläche.

Schädigungen der Glasoberflächen in Form der oben erwähnten „milchigen Trübungen“ konnten bei 600, 800, 900, 1000 und 1100 °C festgestellt werden. Bei den einzelnen Temperaturen waren Veränderungen des Schwefelgehaltes und des Luftüberschusses (letzterer besonders im Grenzgebiet zwischen oxydierender und reduzierender Ofenatmosphäre) deutlich auf Grund einer mehr oder weniger starken Schädigung der Glasoberfläche zu erkennen.

Aus den Bildern 6a bis c läßt sich die Tendenz einer Abnahme der Schädigung mit steigender Temperatur deutlich entnehmen. Oberhalb der Sulfat-Zersetzungstemperatur (etwa 1300 °C) wird die Glasoberfläche wieder klar. Die stärkste Gallebildung ergibt sich bei etwa 1000 °C. Bei dieser Temperatur ist gemäß Bild 5 die Schwefeloxidaufnahme durch die Glasschmelze bereits sehr ausgeprägt, gleichzeitig aber die Wanderungsgeschwindigkeit des Oberflächensulfats in tiefere Schichten der Schmelze infolge der bei dieser Temperatur noch relativ hohen Viskosität sehr gering. Verbunden mit dem bei diesen Bedingungen geringen Sulfatzersetzungsdruck resultiert daraus eine Begünstigung der oberflächigen Galleausbreitung. Demgegenüber kann bei 1300 °C einmal gebildetes Sulfat schneller in tiefere Schichten der Schmelze gelangen, zum anderen wird an der Oberfläche verbleibendes infolge des hohen Zersetzungsdruckes rasch entfernt, so daß der mikroskopische Befund eine klare Oberfläche ergibt, obwohl im Glas gravimetrisch eine gleich große Sulfatmenge nachweisbar ist (vgl. Bild 5) wie bei 1000 °C.

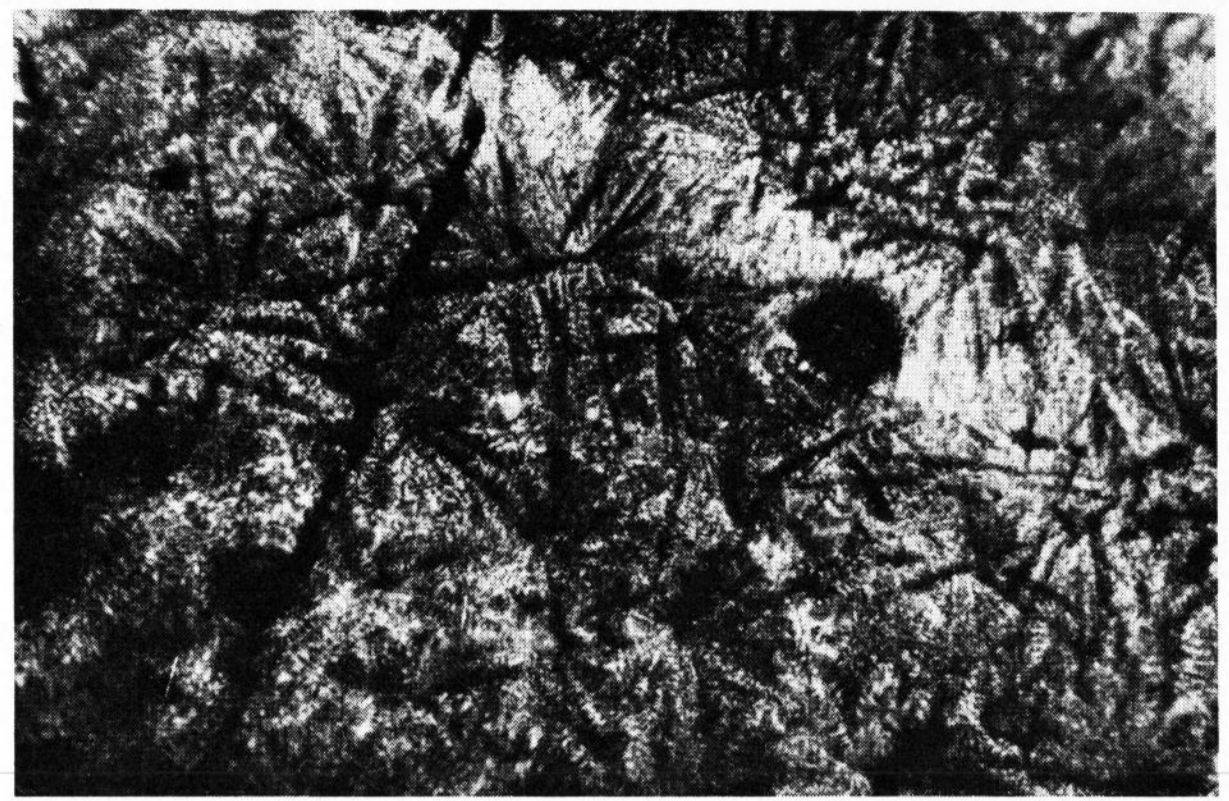
Die bei 900 °C beaufschlagten Glasproben unterschieden sich im Aussehen von denen bei 1000 °C kaum. Im Temperaturbereich 600 bis 800 °C war die gebildete Schicht auf dem Glas äußerst fein und hatte unter dem Mikroskop ein dem „Hüttenrauch“ ähnliches Aussehen.

Die Bilder 7a bis e zeigen den Einfluß der Luftüberschußzahl auf das Aussehen der Glasoberfläche. Die im

Bilder 7a bis e. Mikroaufnahmen der Glasschmelzenoberfläche; Einfluß des Reduktionsgrades der Ofenatmosphäre auf die Gallebildung (S = 2,4%, T = 1000 °C, t = 2 h),

a)  $\lambda = 1,1$ , b)  $\lambda = 1,2$ , c)  $\lambda = 1,3$ , (S = 4,8%)  
d)  $\lambda = 1,0$ , e)  $\lambda = 1,2 / < 1,0$ .

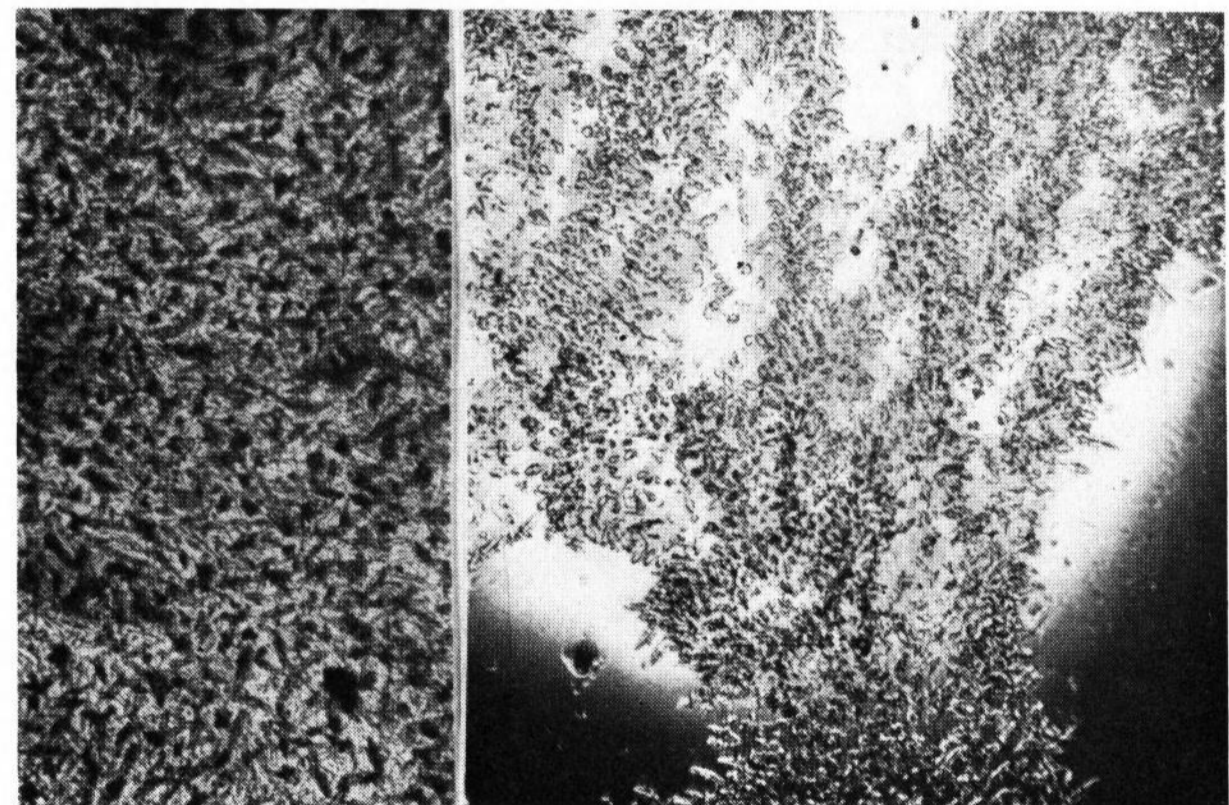
Vergr. etwa 150fach.



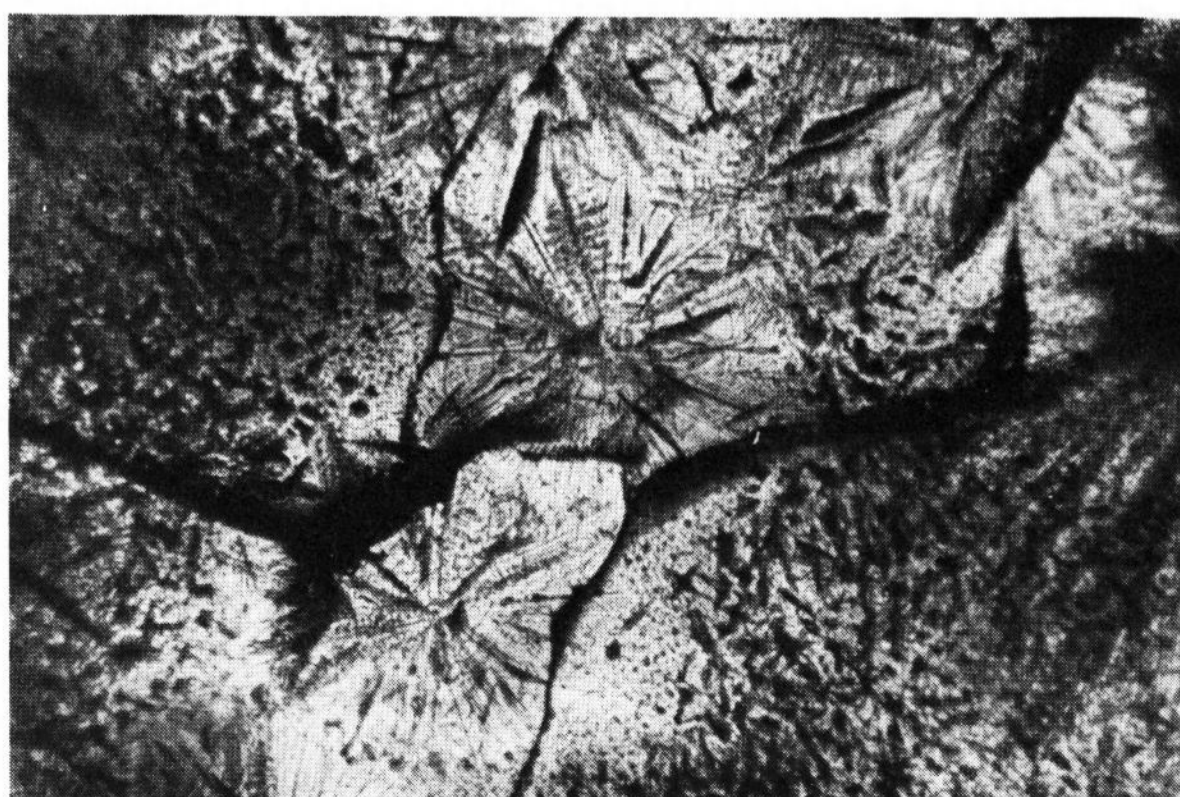
b)



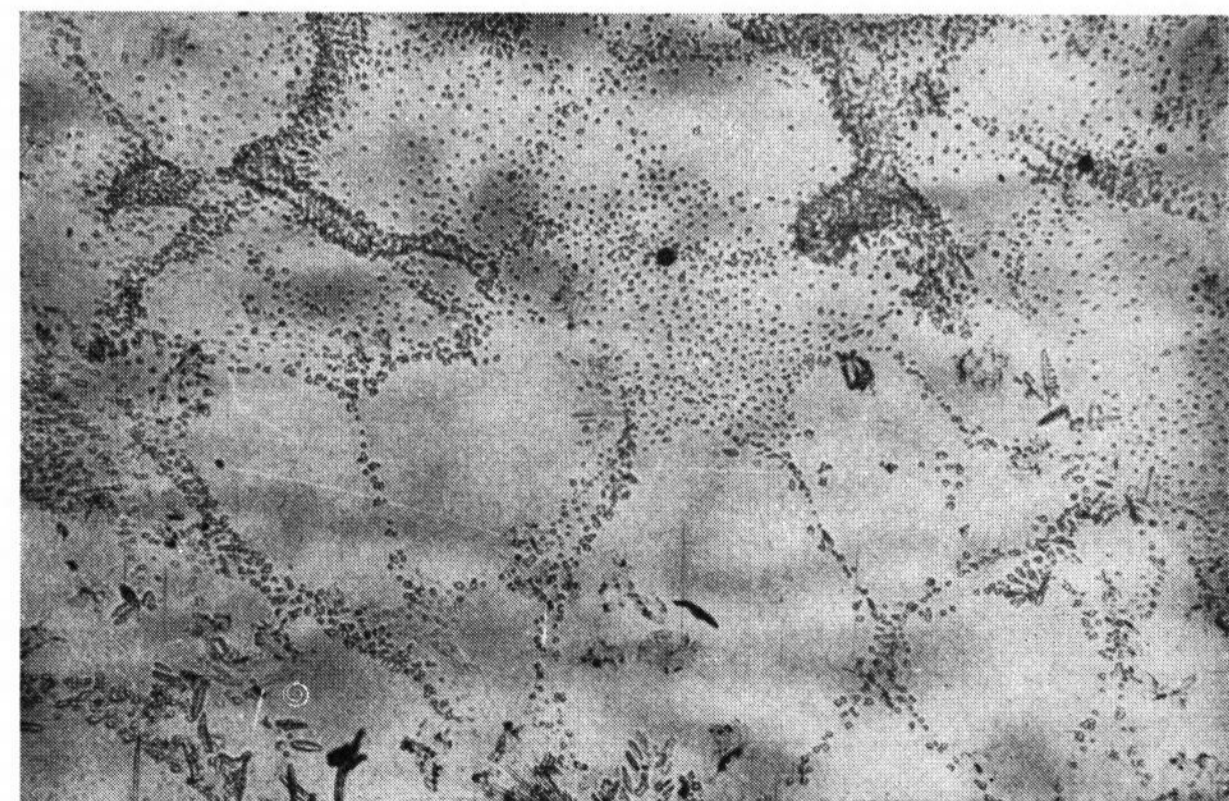
c)



d)



a)



e)

ungünstigsten Temperaturbereich um 1000 °C beaufschlagten Glasproben lassen dennoch den Einfluß des Luftüberschusses klar erkennen. Zwischen  $\lambda = 1,1$  und 1,3 nimmt mit steigendem Überschuß die Zahl der Störstellen in der Glasoberfläche stetig zu. In Bild 7d ist trotz der Beaufschlagung mit dem Ofengas eines schwefelreicheren Brennöles eine Auflösung der Schädigung bei  $\lambda \approx 1,0$  feststellbar. Bild 7e zeigt die Ansicht einer Oberfläche, die zunächst 1 h lang mit einer oxydierenden Ofengasatmosphäre ( $\lambda = 1,2$ ) beaufschlagt wurde und dann eine gleiche Zeit lang mit einer reduzierenden Atmosphäre ( $\lambda < 1$ ). Es gelingt demnach, durch eine reduzierende Nachbehandlung die Oberflächenschädigung zurückzuentwickeln.

Vergleicht man noch die Bilder 6a und 7b, so ergibt sich eine geringfügige Verdichtung der Schädigung mit steigendem Schwefelgehalt der Brennöle.

Die mikroskopische Auswertung gibt demnach gleichzeitig erste Anhaltspunkte für die zur Diskussion gestellte verstärkende oder mäßigende Wirkung verschiedener Versuchsparameter auf die sekundäre Gallebildung auf der Glasoberfläche.

### 3. Zusammenfassung

Im ersten Teil des Berichtes über die Untersuchungen zum Einfluß des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze wurden die Versuchsmethodik und die Meßwertermittlung dargelegt.

Zur Versuchsmethodik gehören der Aufbau und die Funktionsüberwachung der Verbrennungsanlage, der Hochtemperatur-Versuchsofen mit angeschlossener Schwefeloxidanalytik sowie die Präparierung der im Schwefelgehalt unterschiedlichen Brennöle und der Glasgemengeproben.

Im Rahmen der Meßwertermittlung wurden die vom Versuchsablauf her möglichen verschiedenen Bestimmungsverfahren zur Ermittlung der von der Glas-

schmelze aufgenommenen Schwefeloxidgehalten erläutert und kritisch auf ihren Aussagewert hin beleuchtet. Danach ergibt nur die gravimetrische Sulfatbestimmung im Glas eine exakte Aussage über die insgesamt von der Glasschmelze aufgenommene Schwefeloxidgehalt. Die Ergebnisse der gasanalytischen  $\text{SO}_2$ - und  $\text{SO}_3$ -Bestimmung können in Verbindung mit der gravimetrischen Analyse zur Klärung der Frage herangezogen werden, ob  $\text{SO}_2$  und/oder  $\text{SO}_3$  von der Glasschmelze aufgenommen werden.

Allein die mikroskopische Untersuchung kann in Verbindung mit einer röntgenografischen Analyse Aussagen über die Art der Schwefeleinwirkung auf die Glasschmelze machen und Anhaltspunkte für eine moderierende Beeinflussung dieser Einwirkung durch die Wahl geeigneter Versuchsbedingungen erbringen.

Die Zusammenstellung der wesentlichen Meßergebnisse der gasanalytischen und gravimetrischen Bestimmungen und ihre grafische Auswertung zur Charakterisierung der verschiedenen Einflußgrößen auf die schädigende sekundäre Gallebildung enthält der nachfolgende zweite und gleichzeitig abschließende Teil dieses Untersuchungsberichtes, in dem darüber hinaus der Versuch unternommen werden soll, die gewonnenen Untersuchungsergebnisse in der Gesamtsicht des Literaturwissens zu diskutieren.

Die Untersuchungen wurden im Auftrag der Hütten-technischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG) und in engem Kontakt mit dem Fachausschuß III der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft (DGG) ausgeführt. Die Autoren sind für die finanzielle Hilfe der HVG und für zahlreiche fruchtbare Sachdiskussionen den Mitgliedern des Fachausschusses III zu Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. C. KRÖGER, dem Direktor des Instituts für Brennstoffchemie an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, danken die Autoren für zahlreiche Sachhilfen und wertvollen Erfahrungsaustausch.

### 4. Literatur

- [1] CHORY, J. P.: Methode zur quantitativen Bestimmung von  $\text{SO}_3$  und  $\text{SO}_2$  in Rauchgasen. Brennstoff — Wärme — Kraft **14** (1962) S. 601—603.
- [2] GEBHARDT, F. und SISTERMANN, A.: Beiträge zur Sulfatbestimmung von Kalk-Natron-Gläsern durch Verbrennung im Sauerstoffstrom. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 458—461.
- [3] GOKSØYR, H. und ROSS, K.: The determination of sulphur trioxide in flue gases. J. Inst. Fuel **35** (1962) S. 177—179.
- [4] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. Eine pathologische Technologie des Werkstoffes Glas. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1959. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 262.]
- [5] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Einfluß des Schwefels beim Glasschmelzen auf die Qualität des Glases durch Gallebildung. (Fachausschlußvortrag.) Nicht veröffentlicht.
- [6] MEIER ZU KÖCKER, H. und BRANDT J.: Zur Einfriertemperatur des  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Gleichgewichtes in Verbrennungsgasen schwefelhaltiger Brennöle. Brennstoff-Chem. **50** (1969) Nr. 5.
- [7] ZSCHIMMER, E. und DIETZEL, A.: Die Temperatur-Zeit-Kurven der sichtbaren Entglasung bei Spiegelglas. Sprechsaal **60** (1927) S. 110—112, 129—131, 145—151, 165 bis 168, 186—190, 204—209. [Ref. Glastechn. Ber. **5** (1927/28) S. 378.] (48348)

DK 681.4.021.1:621.93.023:621.9.025.7:671.152

## Untersuchungen beim Sägen von optischem Glas mit diamantbesetzten Kreissägeblättern Teil II\*). Einfluß der Exzentrizität sowie der Makrogestalt des Sägeblattes auf Verschleiß, Wirtschaftlichkeit, Rauheit und Schartigkeit

VON GOTTHOLD PAHLITZSCH UND WINFRIED KARSTEN, Braunschweig

(Mitteilung aus dem Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der Technischen Universität Braunschweig)

(Eingegangen am 18. Dezember 1968)

Nach umfangreichen Verschleißuntersuchungen an diamantbesetzten Kreissägeblättern beim Sägen mit rundlaufendem und exzentrisch gespanntem, aber rundem bzw. zentrisch gespanntem, unrundem Sägeblatt werden Schlußfolgerungen auf eine zweckmäßige Gestaltung der Werkzeuge zum Kreissägen verschiedener optischer Glassorten gezogen. Eine Wirtschaftlichkeitsrechnung zeigt, daß das Sägen mit exzentrisch gespanntem bzw. unrundem Werkzeug nur bei harten Glassorten die Fertigungskosten senkt. Die Rauhtiefen der Schnittflächen und die Kantenschartigkeiten des Werkstückes werden zwar durch das unrundlaufende Werkzeug erhöht, doch nicht so stark, daß der Umfang des dem Sägen nachfolgenden Bearbeitungsverfahrens beeinträchtigt wird.

### 5. Verschleißverhalten

Obwohl das Zeitspannvolumen beim Sägen mit exzentrisch gespanntem oder unrundem Sägeblatt größer

\*) Teil I. Einfluß der Exzentrizität sowie der Makrogestalt des Sägeblattes auf die Kinematik des Sägevorganges und das Zeitspannvolumen. Glastechn. Ber. **42** (1969) Nr. 4, S. 121—128.