

vom Bereich der Wasserstoffionenkonzentration ab, in dem der gesamte Auslaugungsvorgang verläuft, insbesondere von dessen Anfangswert, der durch den p_H -Wert der Salzlösung bestimmt wird. Bei Temperaturen von 100 °C ergaben sich für einen Gesamtverlauf im schwach sauren Bereich d. h. etwa von $p_H = 3$ bis 6 Minimalwerte der Auslaugung, im Bereich von $p_H = 4$ bis 10 Maximalwerte der Angreifbarkeit und im zunehmend alkalischen Bereich d. h. von $p_H = 7$ bis 11 absinkende Werte des Glasangriffs.

5. Aus der ermittelten Abhängigkeit der Neutralsalzwirkung von Art und Konzentration des Kations wird im Zusammenhang mit bisherigen Erkenntnissen über

die Glasauslaugung geschlossen, daß die erhöhte Angreifbarkeit in solchen Salzlösungen durch eine größere Löslichkeit der Kieselsäure infolge der Gegenwart der Kationen zustande kommt. Als experimenteller Beweis hierfür wird mitgeteilt, daß vergleichende Bestimmungen der Kieselsäurelöslichkeit von Quarz und Kieselglas in verdünnter Natronlauge einerseits und in Neutralsalzlösungen von gleichem Laugengehalt andererseits eindeutig eine Erhöhung der Kieselsäurelöslichkeit in den alkalischen Salzlösungen ergaben.

Der Autor dankt seinem langjährigen Mitarbeiter, Herrn HANS TÄUBER, für die verständnisvolle und korrekte Durchführung der zahlreichen Einzelversuche zu dieser Arbeit.

7. Literatur

- [1] WIEGEL, E.: Über die Heißauslaugung von Silicatgläsern durch Neutralsalzlösungen. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 141–147.
- [2] RÖMPP, H.: Chemielexikon. 5. Aufl. Stuttgart: Franckh'sche Verlagsbuchh. 1962. S. 2394. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 303.]
- [3] WIEGEL, E.: Über die Heißauslaugung von Silicatgläsern durch hochverdünnte Säuren. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 166–171.
- [4] O. Verf.: Normblatt DIN 12111 (Januar 1962): Prüfung von Glas. Bestimmung der Wasserbeständigkeit (Gieß-Titrationsverfahren) und Einteilung der Gläser in hydrolytische Klassen. Berlin und Köln: Beuth-Vertr. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 265.]
- [5] WIEGEL, E.: Über die Beeinflussung der Heißauslaugung von Silicatgläsern durch Metallspuren. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 259–268.
- [6] LUX, H.: p_H -Messungen an ungepufferten Lösungen. Z. Elektrochem. **48** (1942) S. 210–219.
- [7] O. Verf.: Salzfehler. In: KORDETZKI, W.: Taschenbuch der praktischen p_H -Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe. 3. Aufl. München: Müller und Steinicke 1938. Ind.-Labortabelle, S. 221.
- [8] SCHRÖDER, H.: Über die Angreifbarkeit des Glases durch Lösungen mit p_H -Werten nahe 7. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 91–97.
- [9] SCHWABE, K.: Zur p_H -Verschiebung von wäßrigen Säurelösungen durch Neutralsalze. Z. phys. Chem. N. F. **41** (1964) S. 368–373.
- [10] KEPPELER, G. und THOMAS-WELZOW, M.: Die Zeitabhängigkeit des Wasserangriffs auf Glas. Glastechn. Ber. **11** (1933) S. 205–208.
- [11] BEATTIE, J. R.: The corrosion of glass surfaces. J. Soc. Glass Technol. **36** (1952) S. 37–45.
- [12] ŽAGAR, L. und SCHILLMÖLLER, A.: Über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Wasserauslaugung von Glasoberflächen. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 109 bis 116.
- [13] HOLLAND, L.: The properties of glass surfaces. London: Chapman & Hall 1964. S. 132. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 436.]
- [14] BERGER, E.: Grundsätzliches über die chemische Angreifbarkeit von Gläsern. I. Glastechn. Ber. **14** (1936) S. 351–360.
- [15] GEFFCKEN, W. und BERGER, E.: Grundsätzliches über die chemische Angreifbarkeit von Gläsern. II. Glastechn. Ber. **16** (1938) S. 296–304.
- [16] O. Verf.: Normblatt DIN 52322 (Oktober 1957): Prüfung von Glas. Bestimmung der Laugenbeständigkeit. Berlin und Köln: Beuth-Vertr. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 251.]
- [17] WESSEL, H.: Glasangriff durch alkalische Mischlösungen. Silikattechn. **2** (1951) S. 17–20. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 335.]
- [18] WEYL, W. A.: Some practical aspects of the surface chemistry of glass. Part IV. Glass Ind. **28** (1941) S. 408 bis 412. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 430.]
- [19] WEYL, W. A. und TERHUNE, N. A.: Crystal chemistry applied to "foreign atoms" in titanate ceramics. Glass Ind. **62** (1953) Nr. 2, S. 23–27, 40–41. Siehe auch: SALMANG, H.: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glasfabrikation. Berlin: Springer 1957. S. 17. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 37.]
- [20] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber. **22** (1948) S. 212–224. Siehe auch: SALMANG, H.: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glasfabrikation. Berlin: Springer 1957. S. 16, 67. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 37.]
- [21] SHEYBANY, H. A.: Diss. TH München 1946.
- [22] SCHÄRER, A.: Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei starken Elektrolyten. Phys. Z. **43** (1942) S. 145–159. Vgl. EGGERT, J.: Lehrbuch der physikalischen Chemie. Leipzig: Hirzel 1944. S. 513. (49710)

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 II. Diskussion der Meßergebnisse*)

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

(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 2. September 1968)

Im Anschluß an die im ersten Teil dieser Arbeit mitgeteilte Methode zur Meßwertermittlung werden nunmehr die experimentellen Meßergebnisse in ihrem komplexen Zusammenhang gedeutet, wobei vor allem der korrespondierende Einfluß vom Schwefelgehalt des Brennstoffes und von der Gas- bzw. Schmelzentemperatur hervorzuheben ist. Abschließend werden die Versuchsergebnisse im Vergleich mit Ergebnissen früherer Laborversuche diskutiert.

Im ersten Teil dieses Berichtes über den Einfluß des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze wurde bereits auf die erheblichen Schwierigkeiten hingewiesen, die sich der experimentellen Bestimmung kleinster Schwefelmengen im Glas bzw. der analytischen Verfolgung der

Schwefeloxidaufnahme durch die Glasschmelze entgegenstellen.

*) Teil I: Experimentelle Untersuchungsmethodik und Meßwertermittlung. Glastechn. Ber. **42** (1969) Nr. 5, S. 186 bis 192.

Tabelle 1. Ergebnis der SO₃-Messungen im Abgas und im Glas bei λ = 1,2
(repräs. Mittelwertbildung)

Schwefel- gehalt in %	Dimension von SO ₃	Analysenwerte bei									
		600 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1250 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
0,8	ppm Gew.-%	—	15	—	19	12	10	11	13	16	14
		—	—	—	0,018	0,020	0,025	(0,016)	0,021	0,025	—
2,4	ppm Gew.-%	23	84	70	50	38	28	40	38	36	34
		—	—	—	0,028	0,040	0,030	0,021	0,028	0,025	—
4,8	ppm Gew.-%	38	111	—	91	69	51	56	58	74	68
		—	—	—	0,03	0,068	0,05	0,04	0,05	0,028	—

Da die Reaktion der sekundären Gallebildung nach weithin übereinstimmender Auffassung über das „SO₃“ verläuft, sind für die endliche SO₃-Aufnahme der Glasschmelze verschiedene Einflußgrößen von Bedeutung, die ihrerseits auf die SO₃-Bildung bzw. die SO₃-Gleichgewichtskonzentration im Ofengas einwirken. Da die SO₃-Konzentration im Ofengas abhängig ist von dem Schwefelgehalt des Brennöles und dem Luftüberschuß, mit dem die Verbrennungsreaktion abläuft, müssen sich diese beiden Einflußgrößen auch hinsichtlich der SO₃-Aufnahme durch die Glasschmelze bemerkbar machen.

Der bei der Verbrennung eingestellte Luftüberschuß bestimmt darüberhinaus örtlich den reduzierenden oder oxydierenden Charakter der Ofengasatmosphäre und damit indirekt die mögliche Ausbildung einer Galleschicht auf der Glasoberfläche.

Zu erwarten war ferner ein Einfluß der Temperatur, bei der der Stoffaustausch zwischen der Glasschmelze und der Ofengasatmosphäre erfolgt. Weiterhin stellte sich die Frage, ob auch die Dauer dieser Beaufschlagung der Glasschmelze mit dem schwefeloxidhaltigen Ofengas von Bedeutung ist.

An Hand der Mikroaufnahmen konnte bereits im ersten Teil der positive Einfluß des reduzierenden Charakters der Ofengasatmosphäre unterstrichen werden. Danach kann durch eine reduzierende Nachbehandlung die Oberflächenschädigung der Glasprobe zurückgedrängt werden.

Die zweite Serie von Mikroaufnahmen ließ den günstigen Einfluß steigender Reaktionstemperaturen auf die Gallebildung deutlich werden, wobei jedoch die beiden Teileinflüsse hoher Reaktionstemperatur, einerseits auf die SO₃-Gleichgewichtskonzentration im Ofengas und andererseits durch zunehmende Zersetzung der Sulfatschicht, nicht in ihrer Wirksamkeit voneinander unterschieden werden konnten.

Die endgültige Auswertung der Versuchsergebnisse mußte demnach folgende Fragen beantworten: 1. Abhängigkeit der SO₃-Aufnahme von dem Schwefelgehalt des Brennöles, 2. Einfluß der Reaktionstemperatur auf die SO₃-Aufnahme, 3. Einfluß des Luftüberschusses in der Feuerung auf die SO₃-Aufnahme und 4. Einfluß der Beaufschlagungsdauer auf die SO₃-Aufnahme.

1. Meßergebnisse

Zur Beantwortung der vorstehenden Fragen können lediglich die gravimetrischen SO₃-Meßergebnisse herangezogen werden. Die im Abgas gemessenen SO₃-Verluste können als qualitative Vergleichswerte genutzt werden. Das erhöht den Aussagewert in den Fällen, in denen die gravimetrischen Analysenwerte mit offensichtlich größeren Fehlern behaftet zu sein scheinen.

Tabelle 1 enthält deshalb sowohl die SO₃-Analysenwerte des Abgasstromes nach Verlassen des Hochtemperatur-Rohrofens als auch die im Glas gravimetrisch bestimmten SO₃-Mengen.

Bild 1. SO₃-Konzentrationen im Abgas in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für unterschiedliche Schwefelgehalte des Brennöles.

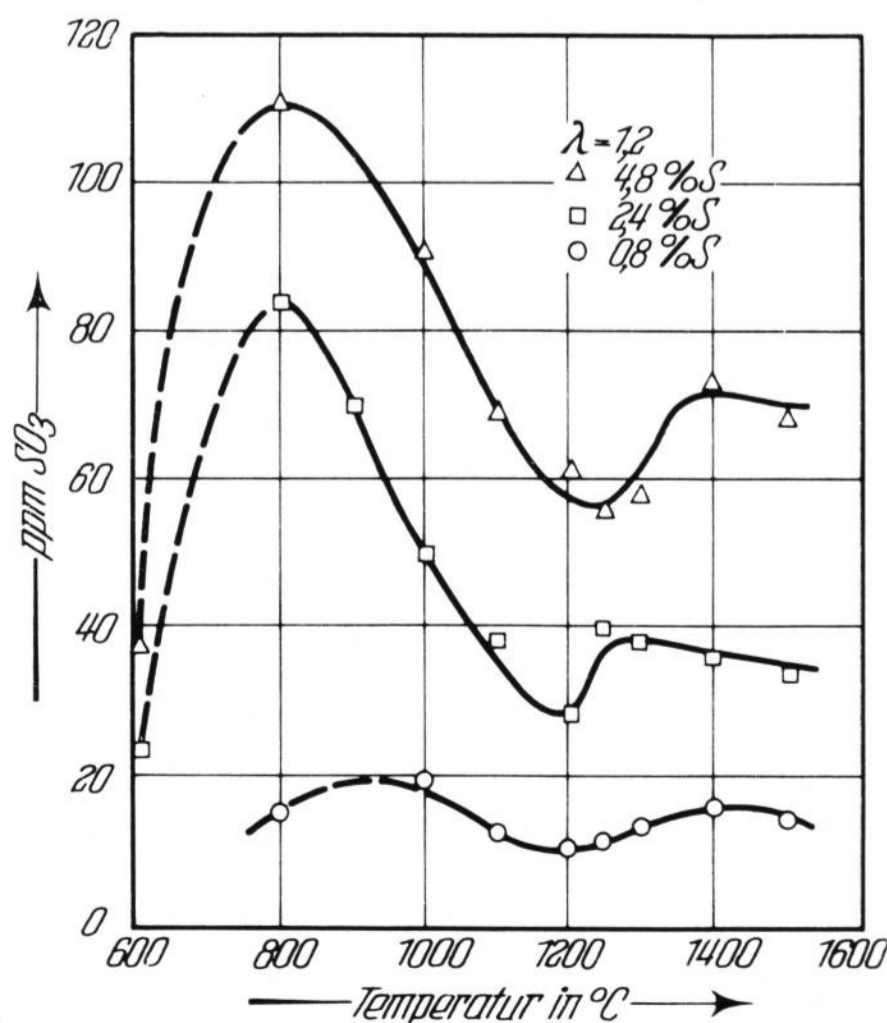
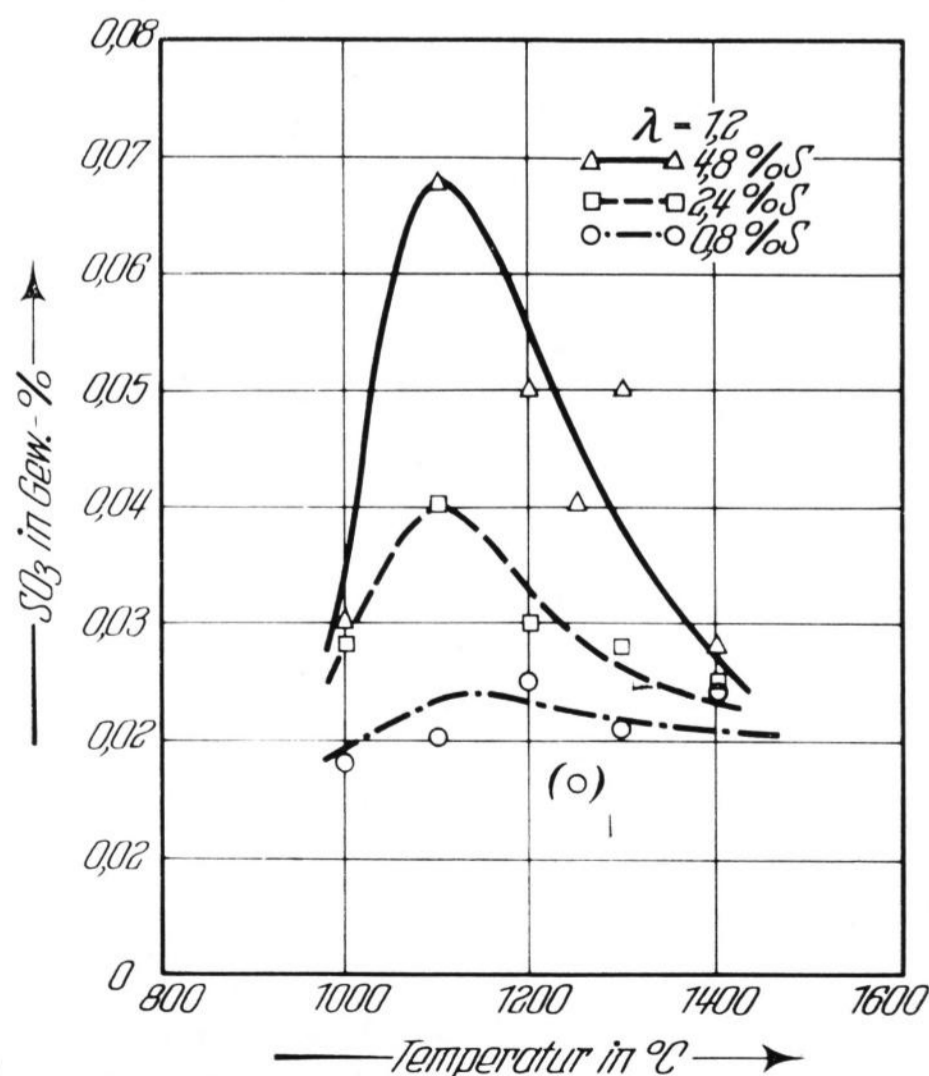
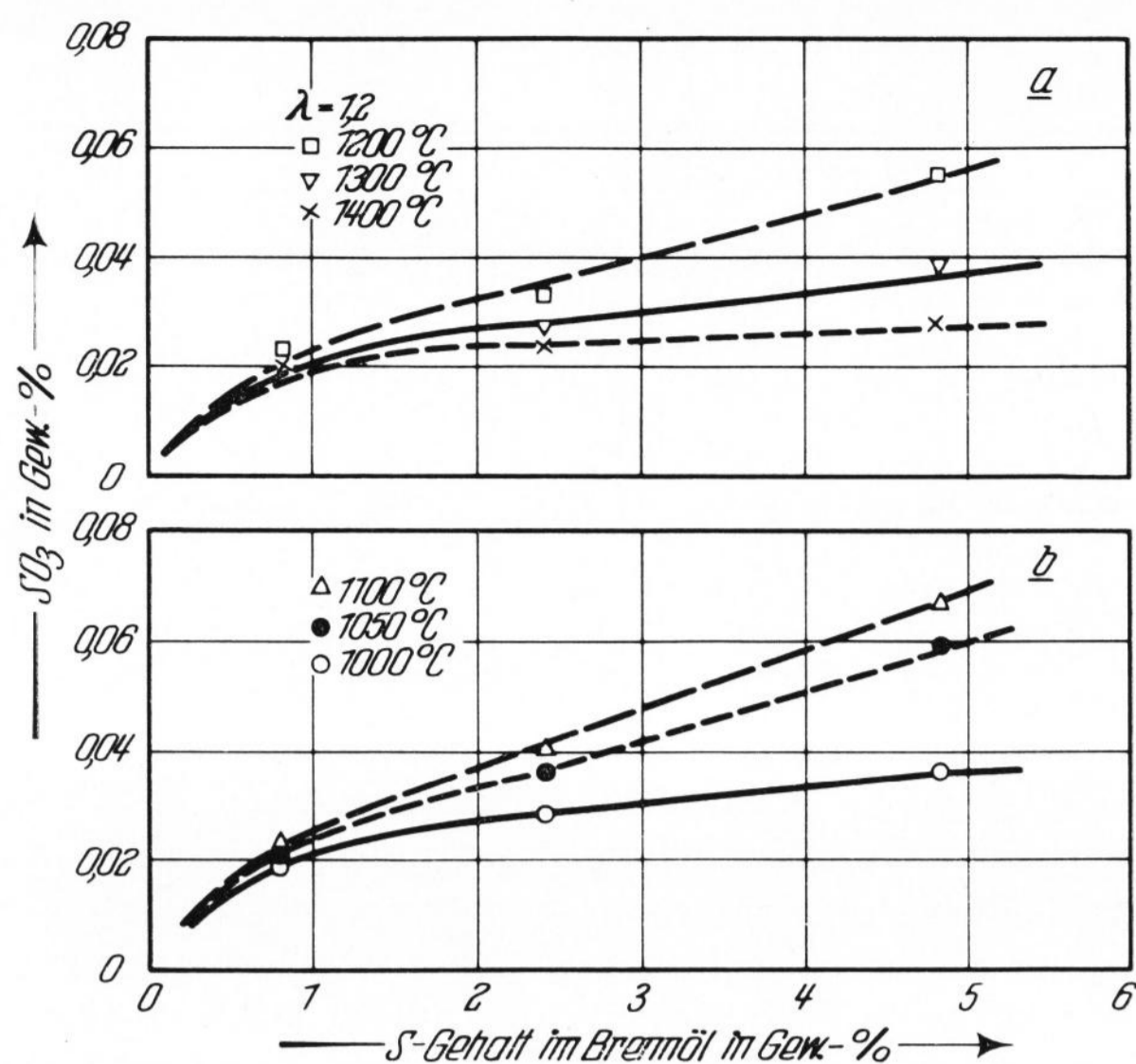


Bild 2. Sulfatgehalt der Glasproben in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für unterschiedliche Schwefelgehalte des Brennöles.



1)

2)



Bilder 3a und b. Sulfatgehalt der Glasprobe in Abhängigkeit vom Brennölswefel bei verschiedenen Schmelzentemperaturen.

1.1. Einfluß des Schwefelgehaltes und der Reaktionstemperatur auf die SO_3 -Aufnahme der Glasschmelze

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse werden beide Einflüsse zweckmäßigerweise gemeinsam behandelt. In Bild 1 sind die im Abgas gemessenen SO_3 -Konzentrationen über der Reaktionstemperatur für unterschiedliche Schwefelgehalte aufgetragen. Da die Minima der SO_3 -Konzentrationen einer erhöhten SO_3 -Aufnahme durch die Glasschmelze entsprechen, müßte der Kurvenverlauf im umgekehrten Sinne, nämlich als SO_3 -Aufnahme, gelesen mit dem Kurvenverlauf der SO_3 -Gewichtsprozente in Bild 2, qualitativ übereinstimmen. Ein quantitativer Vergleich scheidet aus, da die theoretische Bezugskonzentration an SO_3 im Ofengas unmittelbar vor der Aufnahme durch die Glasschmelze nicht exakt bekannt ist, sondern lediglich in ihrem hypothetischen Verlauf abgeschätzt werden kann (vgl. Teil I dieser Arbeit; Bild 4).

Eine recht gute qualitative Übereinstimmung besteht hinsichtlich des Temperaturbereiches (≈ 1100 bis 1200°C), in dem unabhängig vom Schwefelgehalt des Brennöles die maximale SO_3 -Aufnahme erfolgt. Da vor allem die gravimetrischen Meßergebnisse z. T. erhebliche Streubereiche aufweisen, sind die Kurven in Bild 2

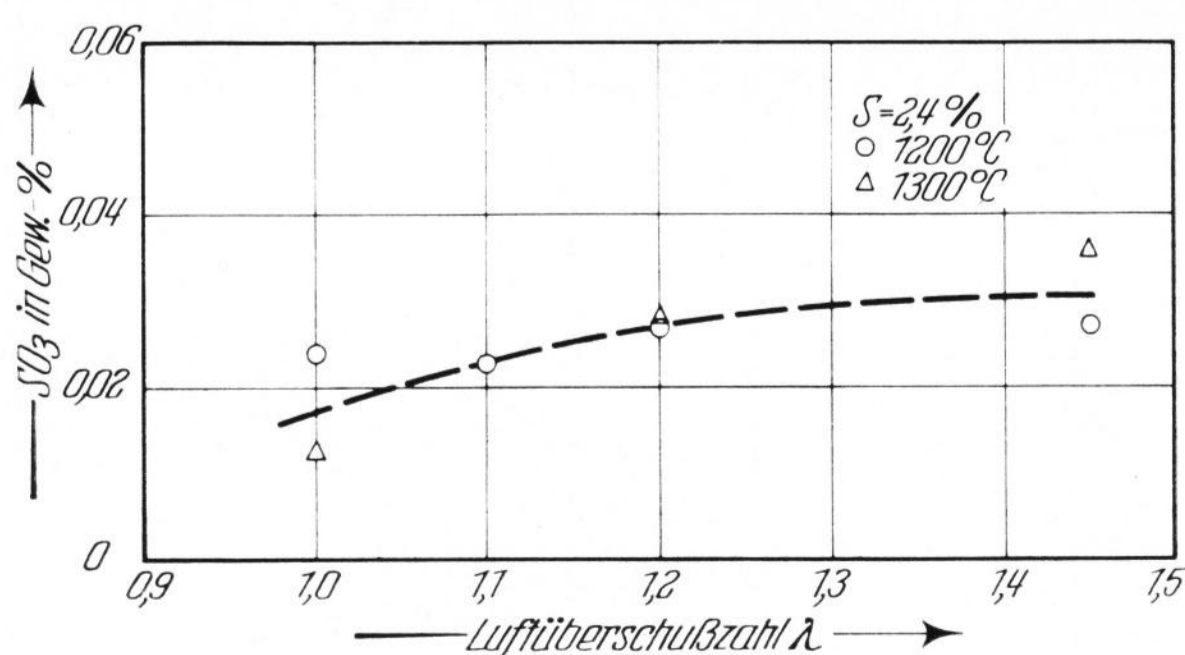


Bild 4. Einfluß der Luftüberschusszahl λ auf die Sulfataufnahme der Glasprobe.

Tabelle 2. SO_3 -Aufnahme in Abhängigkeit von der Luftüberschusszahl λ

λ	SO_3 -Gew.-% im Glas ¹⁾ bei	
	1200 °C	1300 °C
1,0	0,024	0,013
1,1	0,023	—
1,2	0,027	0,028
1,4 ₅	0,027 ₅	0,036 ₅

¹⁾ S = 2,4%.

nur als angenäherte Mittelwertskurven zu verstehen, die unter Berücksichtigung der übrigen Informationen doch als mit hoher Wahrscheinlichkeit repräsentativ betrachtet werden dürfen.

Beide Diagramme (Bilder 1 und 2) belegen ferner die Aussage, daß die bei gleichen Temperaturen aufgenommenen SO_3 -Mengen mit steigendem Schwefelgehalt der Brennöle anwachsen. Wie entscheidend aber für die absolut aufgenommenen SO_3 -Mengen neben dem Schwefelgehalt die Temperaturen sind, geht aus den Bildern 3a und 3b hervor.

Zur Erläuterung muß gesagt werden, daß die in den Bildern 3a und 3b eingezeichneten Werte Interpolationswerte aus den Kurven des Bildes 2 sind. Dieser Weg ist besprochen worden, um eine zu große Unübersichtlichkeit infolge der z. T. stärker streuenden Meßwerte zu vermeiden.

Die Zweiteilung der Darstellung ergibt sich aus den zugrundeliegenden Maximalkurven. Danach nimmt bei tiefen (1000°C) und hohen (1400°C) Temperaturen die aufgenommene SO_3 -Menge oberhalb eines Schwefelgehaltes von 2 Gew.-% nur noch unwesentlich mit weiter steigendem Schwefelgehalt zu. Im Temperaturbereich der maximalen SO_3 -Aufnahme (1100 bis 1200°C) ist dagegen ein fast linearer Anstieg der aufgenommenen SO_3 -Mengen mit steigendem Schwefelgehalt festzustellen.

Diese von der Temperatur recht unterschiedlich abhängige SO_3 -Aufnahme führt dazu, daß z. B. die absolut aufgenommene SO_3 -Menge bei einem Brennölswefelgehalt von 5 Gew.-% bei 1400°C mit $\approx 0,028$ Gew.-% kleiner ist als die bei 1200°C und einem Brennölswefelgehalt von 2 Gew.-% aufgenommene ($\approx 0,032$ Gew.-%).

Hohe Schwefeloxidkonzentrationen im Ofengas als Folge hoher Schwefelgehalte im Brennöl werden demnach in erster Linie dort die Glasschmelze schädigen, wo diese Temperaturen $< 1300^\circ\text{C}$ aufweist. Außer durch die Temperatur ist dann bei einmal gegebener SO_3 -Konzentration im Ofengas nur noch durch eine Behandlung mit reduzierender Ofengasatmosphäre die Gallebildung rückläufig zu gestalten. Dadurch wird jedoch nicht die von der Glasschmelze aufgenommene SO_3 -Menge wesentlich vermindert.

Die Gegenüberstellung der Mikroaufnahmen (Teil I, Bilder 6a bis c) und der gravimetrischen Analysenergebnisse läßt erkennen, daß auch die Gallebildung stark von der Temperatur abhängig ist bei praktisch gleich großer SO_3 -Aufnahme (vgl. Teil I; Abschnitt 2.3.).

Der Einfluß des Luftüberschusses ist aber zweifach, da außer über den reduzierenden oder oxydierenden

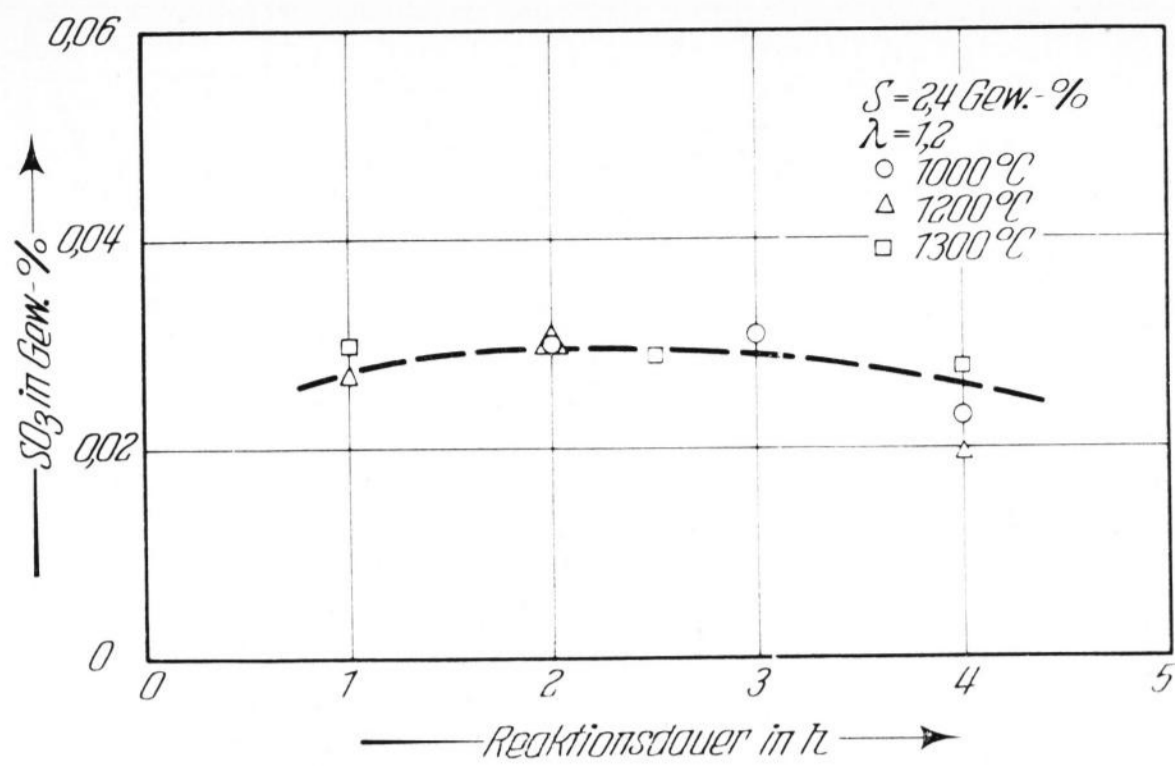


Bild 5. Einfluß der Beaufschlagungsdauer auf die Sulfataufnahme der Glasprobe.

Charakter der Ofengasatmosphäre noch sein direkter Einfluß auf das SO_2/SO_3 -Bildungsgleichgewicht bei der Verbrennung zu berücksichtigen ist, der sich über die SO_3 -Konzentration im Ofengas in der SO_3 -Aufnahme bemerkbar machen müßte.

1.2. Einfluß des Luftüberschusses in der Feuerung auf die SO_3 -Aufnahme der Glasschmelze

Aus eingehenden Untersuchungen zum SO_2/SO_3 -Gleichgewicht in Ölfammen [9, 10] ist dessen Abhängigkeit vom Luftüberschuß recht genau bekannt. Trägt man die in Tabelle 2 auswahlweise zusammengestellten SO_3 -Mittelwerte über der Luftüberschußzahl λ für die Temperaturen 1200 und 1300 °C auf (Bild 4), so erhält man für die Abhängigkeit der SO_3 -Aufnahme von der Luftüberschußzahl λ bei konstantem Brennölswefel ($S = 2,4\%$) einen leicht ansteigenden Verlauf, der weitgehend der bekannten Abhängigkeit der SO_3 -Bildung von der Luftüberschußzahl entspricht. Man kann daraus folgern, daß sich ein Einfluß der Luftüberschußzahl auf die SO_3 -Aufnahme allein über das SO_2/SO_3 -Bildungsgleichgewicht und damit mittelbar über die SO_3 -Konzentration im Ofengas bemerkbar macht. Ein experimentelles Ergebnis, das völlig im Einklang mit den theoretischen Vorstellungen steht.

Bliebe schließlich noch zu überprüfen, ob die experimentelle Anordnung ausreicht, um die Frage nach dem möglichen Einfluß der Beaufschlagungsdauer auf die SO_3 -Aufnahme zu beantworten.

1.3. Einfluß der Beaufschlagungsdauer auf die SO_3 -Aufnahme der Glasschmelze

Hinsichtlich der Durchführung von Dauerversuchen waren durch die Meßanordnung enge Grenzen gesteckt. Da die Anlage einerseits eine erhebliche Vorlaufzeit zur Einstellung einer reproduzierbaren Abgaszusammensetzung erforderte, andererseits der Vorrat der Betriebsmittel aus räumlichen Gründen beschränkt war, konnte ein kontinuierlicher Versuchsablauf unter weitgehend gleichmäßigen Bedingungen nur bis zu 4 h garantiert werden. Die in diesem Zeitintervall zwischen 1 und 4 h feststellbaren Unterschiede in der SO_3 -Aufnahme bewegten sich unregelmäßig im experimentellen Meßfehlerbereich, so daß die grafische Darstellung (Bild 5) der in Tabelle 3 zusammengestellten Werte zur

Tabelle 3. SO_3 -Aufnahme in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsdauer bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ($S = 2,4 \text{ Gew.-%}$; $\lambda = 1,2$)

Zeit in h	Temperatur in °C		
	1000	1200	1300
1	—	0,027	0,030
2	0,030	0,030	—
3	0,031	—	0,029 ¹⁾
4	0,023	0,019	0,028

¹⁾ Mittelwert für 2,5 h.

SO_3 -Aufnahme in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsdauer keine eindeutige Abhängigkeit der von der Glasprobe aufgenommenen SO_3 -Mengen von der Dauer der Ofengasbeaufschlagung ausweist. Es darf hierbei nicht übersehen werden, daß bei dieser Untersuchung die insgesamt am Ende der jeweiligen Beaufschlagungszeit von der gesamten Glasprobe aufgenommene SO_3 -Menge bestimmt wurde. Eine zeitliche Differenzierung in der Wanderungsgeschwindigkeit der aufgenommenen Schwefeloxidmengen im Inneren der Glasschmelze wird dadurch keineswegs ausgeschlossen. Nähere Aussagen über diese gewiß sehr interessante Fragestellung lassen sich aber erst nach Durchführung eingehender Untersuchungen machen.

1.4. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Von wesentlichem Einfluß auf die SO_3 -Aufnahme bzw. die Sulfatbildung in der Glasschmelze ist das SO_3 -Angebot in der Ofengasatmosphäre einerseits und die Temperatur an der Stelle des Stoffaustausches andererseits.

Die SO_3 -Konzentration in der Ofengasatmosphäre ist ihrerseits abhängig von dem Schwefelgehalt des Brennöles, dem Luftüberschuß im Brennraum und der resultierenden Flammentemperatur.

Temperatur und reduzierender oder oxydierender Charakter der Ofengasatmosphäre über der Glasschmelze machen sich weniger in der absoluten

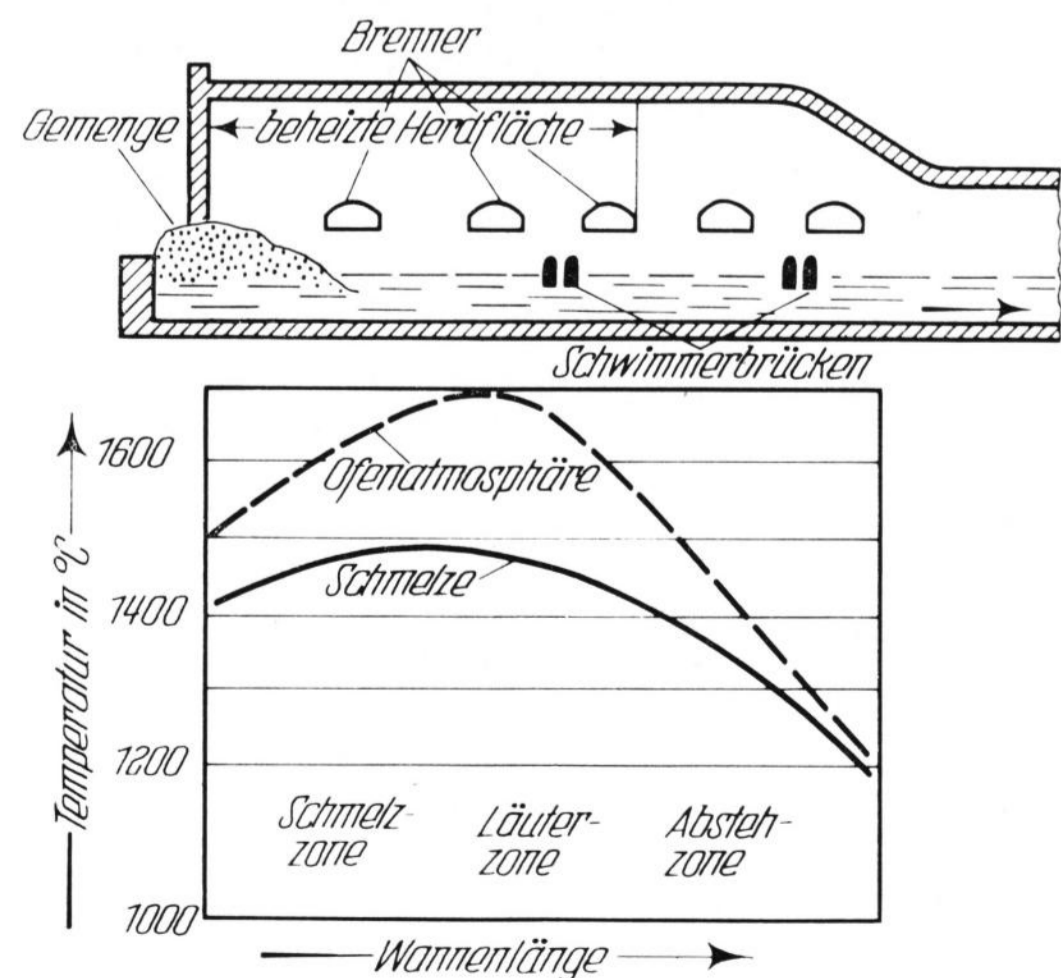


Bild 6. Temperaturverlauf in Ofengasatmosphäre und Schmelze über der Wannenlänge nach KRÖGER [6].

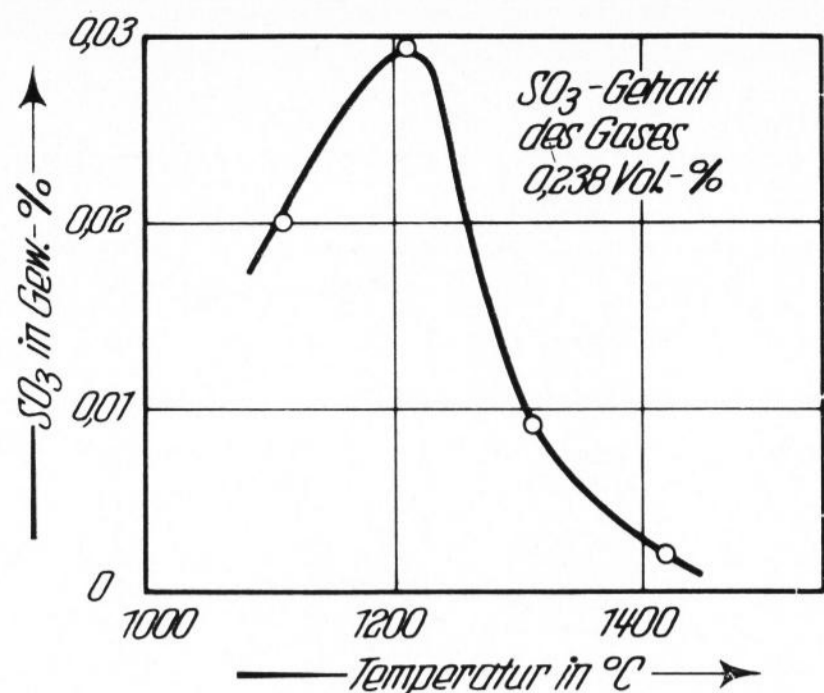


Bild 7. Sulfataufnahme der Schmelze in Abhängigkeit von der Schmelzentemperatur nach MAHIEUX [8].

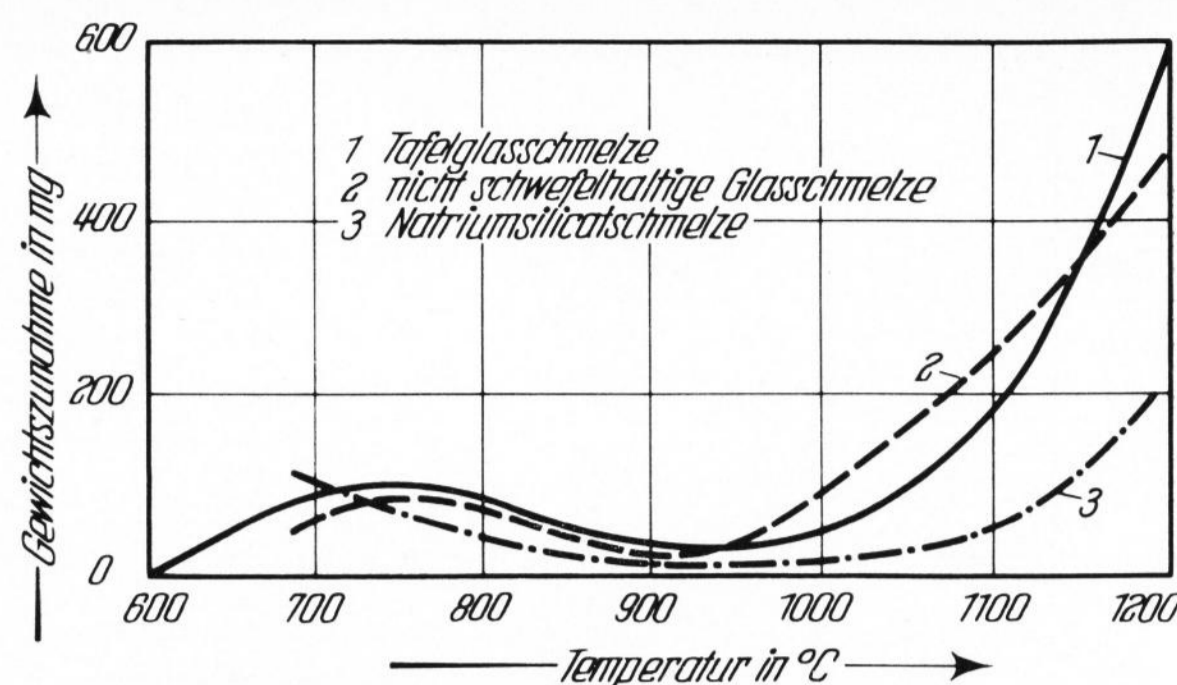


Bild 8. Abhängigkeit der Sulfataufnahme von der Schmelzentemperatur nach LEGER [7].

Menge des aufgenommenen SO_3 bemerkbar als vielmehr in der oberflächennahen Ausbildung der sekundären Sulfatgalle. Hohe Temperaturen und möglichst neutrale Ofengasatmosphären vermindern die Ausbildung der unerwünschten Galle-schicht.

Für die Praxis leitet sich daraus die Forderung ab, daß überall dort, wo die Temperaturen $1300\text{ }^\circ\text{C}$ unterschreiten, eine reduzierende Ofengasatmosphäre vorherrschen sollte. Auch in diesem Punkte besteht demnach eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Untersuchungsergebnissen und Beobachtungen der Praxis [4], wonach oberhalb $1300\text{ }^\circ\text{C}$ kaum Sulfat-kondensate beobachtet wurden, wohl aber bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$ und vor allem in der Arbeitswanne bei 800 bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Der Einfluß tiefer Temperaturen auf die sekundäre Gallebildung wurde auch von POLLYAK, REPA und TYKACHINSKII [11] sowie von TURNER [13] erwähnt.

Ein Beispiel für den Temperaturverlauf in der Ofengasatmosphäre und in der Schmelze über der Wannenslänge ist der Darstellung von KRÖGER [6] in Bild 6 zu entnehmen. (Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde das Glas aus einem schwefelfreien (sulfatfreien) Gemenge erschmolzen.)

2. Diskussion der Meßergebnisse im Vergleich mit Ergebnissen einiger Laboruntersuchungen

Zur vergleichenden Betrachtung stehen lediglich Ergebnisse aus einigen wenigen Laborversuchen mit vorwiegend „synthetischen“ Ofengasen zur Verfügung. Die bei diesen Versuchen angewendeten relativ hohen Schwefelgehalte führten verständlicherweise zu deutlichen Meßeffecten hinsichtlich der sekundären Gallebildung. Es ist allerdings fraglich, inwieweit die erzielten

Tabelle 4. Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen

Schwefelgehalt in Gew.-%	Temperatur in $^\circ\text{C}$	Proben-Nr.	λ	t in h	CaSO_4	Cristobalit	Tridymit
4,8	1000	1	1 h 1,2 1 h < 1	2	sw ¹⁾	sw	
4,8	1000	2	1,2	2	st ²⁾	st	
4,8	1000	2a	1,2	2		st	
4,8	1100	3	1,2	2		st	
4,8	1100	4	1,2	4	st		st
2,4	800	5	1,2	2			
2,4	900	6	1,2	2	st	st	
2,4	1000	7	1,2	4	st	st	
2,4	1000	8	1,45	2	st	st	
0,8	1000	9	1,2	2	sw	sw	

1) Interferenzen schwach ausgeprägt; 2) Interferenzen stark ausgeprägt.

Ergebnisse quantitative Rückschlüsse auf die Schwefelprobleme in technischen Schmelzen erlauben, da die realen Ofengase sehr viel niedrigere Schwefeloxidegehalte und darüber hinaus eine in Abhängigkeit von Brennöl und Verbrennungseinstellung recht komplexe Zusammensetzung haben.

FINCHAM und RICHARDSON [3] untersuchten, in welcher Form und Menge Schwefel aus der Gasatmosphäre bei Gläsern der Systeme CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , FeO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Schmelzentemperaturen von 1350 bis $1650\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen wurde. Die „Ofengase“ wurden durch Mischen von H_2 , CO , SO_2 , N_2 und O_2 hergestellt. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} at wurde der Schwefel als Sulfid aufgenommen, während sich bei einer Erhöhung auf 10^{-3} at in der Schmelze Sulfat bildete. Die nach maximal 6 h erreichten Gleichgewichtskonzentrationen nahmen mit steigender Temperatur im Sulfatbereich ab.

MAHIEUX [8] hat in einer interessanten Arbeit ebenfalls die Wechselbeziehung zwischen Ofengasatmosphäre und Glasschmelze untersucht, wobei er den „synthetischen“ Ofengasen radioaktive Isotopenverbindungen ($^{14}\text{CO}_2$ und $^{35}\text{SO}_3$) zusetzte. Die Untersuchungen in dem Temperaturbereich 1100 bis $1400\text{ }^\circ\text{C}$ mit ruhender Gasatmosphäre über SiO_2 -reichen und SiO_2 -armen $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ -Gemischen bestätigten, daß von der Schmelze das SO_3 aufgenommen wird. Mit steigender Temperatur wird zwar nach MAHIEUX die Sulfatbildung infolge der erhöhten Alkalioxidflüchtigkeit erhöht, gleichzeitig steigt aber auch die Dissoziation des Sulfats an, so daß im Endeffekt die SO_3 -Aufnahme bei hohen Temperaturen doch geringer wird. Das zunächst oberflächlich gebildete Sulfat wird durch Diffusion und Bewegungsvorgänge innerhalb der Schmelze in tiefere Schichten transportiert. Diese Umschichtungen in der Schmelze erfolgen nach JEBSEN-MARWEDEL [5] durch Oberflächenspannungs-Kräfte und thermische Konvektion.

MAHIEUX findet für eine SO_3 -Konzentration im Ofengas von $0,238$ Vol.-% (Partialdruck = $1,8$ Torr) nach 3 h Beaufschlagung die in Bild 7 wiedergegebene SO_3 -Aufnahme in Abhängigkeit von der Schmelzentemperatur. Die Maximumkurve wird als Resultierende der gegenläufigen Kurven für die Absorptionsgeschwindigkeit von SO_3 durch Diffusion und Umschichtung in Abhängigkeit von der Schmelzentemperatur einerseits und der Kurve für die Sulfatzersetzung andererseits gedeutet und stimmt in ihrem Maximum bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ recht gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.

Auch die Untersuchungsergebnisse von LEGER [7] mit äquimolaren $\text{SO}_2\text{-O}_2$ -Mischungen an drei verschiedenen Gläsern im Temperaturbereich 600 bis 1200 °C sollen noch erwähnt werden (Bild 8). Für die Beurteilung der Ergebnisse dieser Arbeit interessiert nur der obere Temperaturbereich (> 900 °C), in dem in voller Übereinstimmung mit steigender Temperatur eine Zunahme der Schwefeloxidaufnahme erkennbar ist. Leider hat LEGER die Untersuchungen nicht über 1200 °C ausgedehnt, so daß auch kein Abfall der Kurven beobachtet werden konnte. Die Glasproben zeigten ähnliche sternförmige Kristalle einer dünnen Sulfatschicht auf der Oberfläche zwischen 900 und 1100 °C, wie sie die Mikroaufnahmen dieser Arbeit (vgl. Teil I) aufweisen. Der Niederschlag bestand aus Na_2SO_4 und CaSO_4 . Auch bei LEGER waren die Proben durch die Einwirkung der Gase stark kristallisiert, so daß er auf eine mikroskopische Untersuchung verzichtete.

Die im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich herangezogenen röntgenografischen Untersuchungen ermöglichten eine einwandfreie Unterscheidung zwischen den gebildeten Kristallen auf der Schmelzenoberfläche. Durch Vergleich der experimentell ermittelten Netzebenenabstände und Intensitäten mit den entsprechenden Werten in der von der American Society for Testing Materials (ASTM) herausgegebenen Datensammlung [14] konnten Calciumsulfat, Cristobalit und Tridymit in der Oberflächenschicht nachgewiesen werden¹⁾ (Tabelle 4). Obwohl die experimentellen und theoretischen d-Werte infolge der teilweise gewölbten und rauhen Oberflächen der Glasproben nicht ganz exakt übereinstimmen, kann der Nachweis von Calciumsulfat,

¹⁾ Die Untersuchungen wurden dankenswerterweise im Röntgenlabor des Institutes für Gesteinshüttenkunde der TH Aachen, Direktor Herr Professor Dr. phil. nat. H.-E. SCHWIETE, durchgeführt.

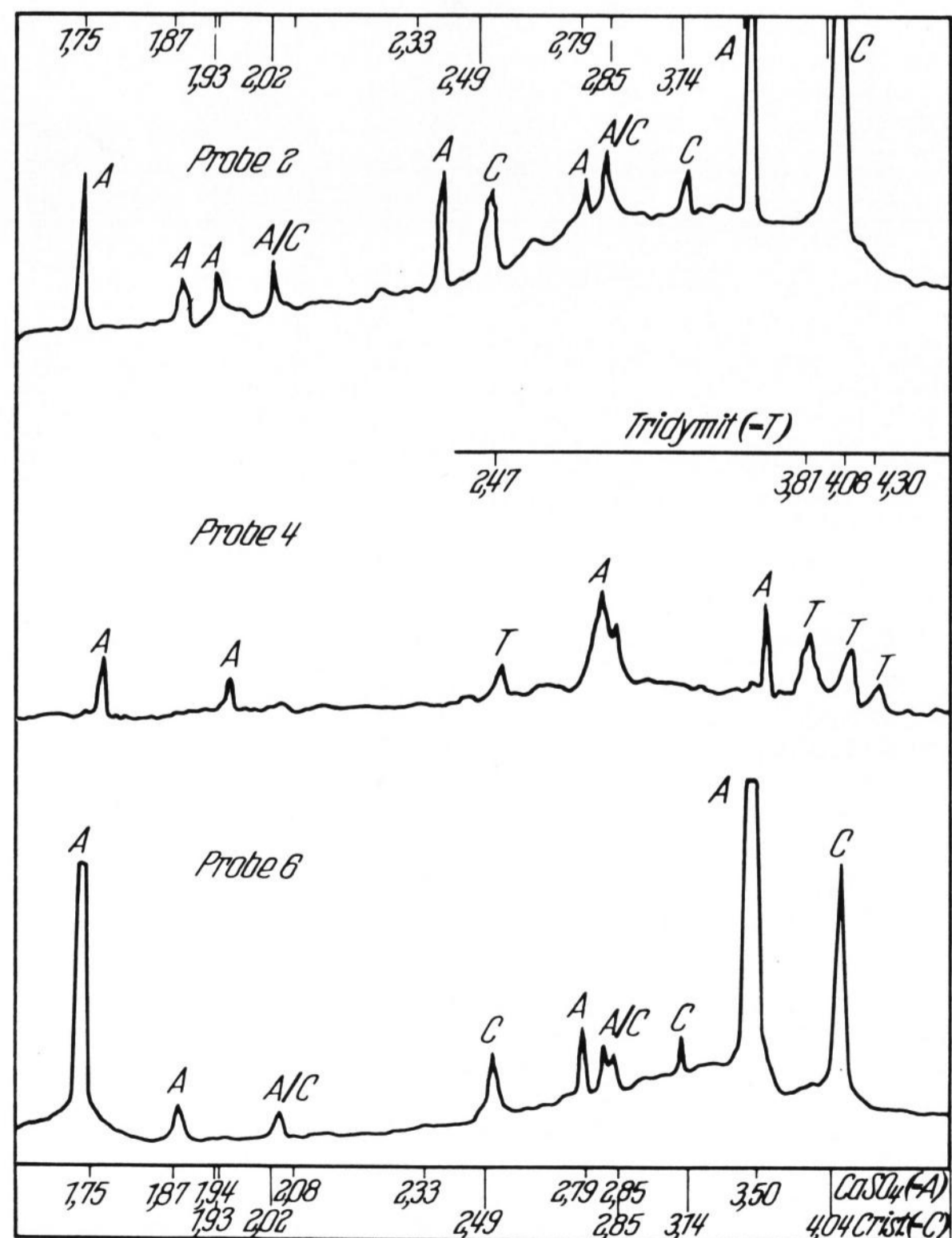


Bild 9. Interferenz-Intensitäten des Röntgenzählrohres. Zahlenwerte = d-Werte in Å.

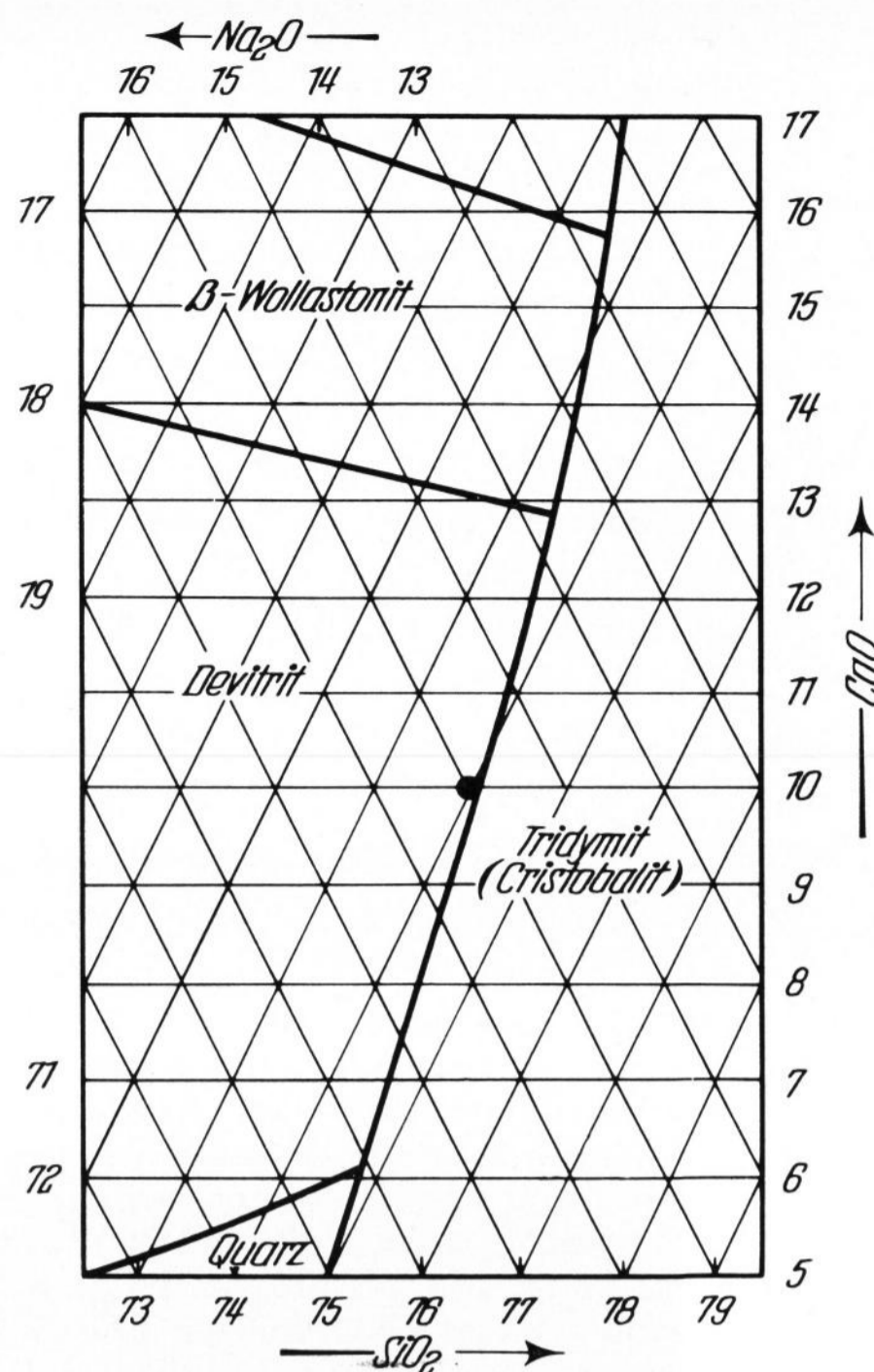


Bild 10. System $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ (Ausschnitt).

Cristobalit und Tridymit doch als gesichert angesehen werden. Die in Bild 9 wiedergegebenen Kurven des Röntgenzählrohres zeigen an drei Proben auch eine gute Übereinstimmung der gemessenen Intensitäten der einzelnen Interferenzen mit den theoretischen Werten. Die theoretisch am deutlichsten ausgeprägten Interferenzlinien treten auch in den aufgenommenen Kurven am stärksten hervor. Abweichungen von den theoretischen Intensitätsverhältnissen sind auf Texturen der neugebildeten Kristallite zurückzuführen.

Nach diesen Ergebnissen war in allen Fällen die Sulfatbildung von einer Kristallisation begleitet. Es entstehen zusätzlich Cristobalit- bzw. Tridymitkristalle.

Die Lage des verwendeten Glases im Dreistoffsystem $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ (Bild 10) läßt die Ausscheidung dieser Kristalle erwarten. Die Zusammensetzung der Schmelze an der Oberfläche verschiebt sich durch teilweise Auflösung der alkalischen Bestandteile in der Galle-schicht nach rechts in das Cristobalit- bzw. Tridymit-Gebiet.

Auffällig mag die Tatsache erscheinen, daß röntgenografisch kein Na_2SO_4 in der Oberflächenschicht nachgewiesen werden konnte. Man muß aber berücksichtigen, daß die Flüchtigkeit von Na_2SO_4 größer ist als die von CaSO_4 . Der Dampfdruck der Ca-Verbindungen liegt nach STRATMANN [12] um einige Größenordnungen tiefer als der von Na_2SO_4 . Nach BRÜCKNER [1] ist zudem die thermische Zersetzung des Na_2SO_4 im Temperaturbereich von 1000 bis 1500 °C noch bedeutend größer als die Verdampfung.

Es darf vermutet werden, daß in technischen Schmelzen das aus verdampftem Alkali und SO_3 gebildete Sulfat sich nicht sofort niederschlägt, sondern mit dem Abgasstrom fortgetragen wird und erst im kälteren Teil des Ofens auf Schmelze und Mauersteinen kondensiert.

Im Schmelzofen gäbe es damit eine Sulfat-Bildungszone (optimale Temperaturbedingungen hin-

sichtlich eines genügend hohen Dampfdruckes der Alkali-oxide und einer möglichst hohen SO_3 -Konzentration) und eine Sulfat-Kondensationszone bei tieferen Temperaturen. Für das gebildete CaSO_4 wären infolge des niedrigen Dampfdruckes beide Zonen nahezu identisch im Gegensatz zum Na_2SO_4 . Die verschiedenen Flüchtigkeiten der Ca- und Na-Verbindungen wären dann der Grund dafür, daß in keinem der Versuche am Ende auf der Glasoberfläche Na_2SO_4 nachweisbar war. Diese Auffassung wird dadurch unterstützt, daß im unbeheizten Teil des Arbeitsrohres Sulfat an den Rohrwandungen nachgewiesen werden konnte, gleichzeitig aber das Vorhandensein von Ca durch Spektralanalyse ausgeschlossen werden mußte. Auch bei diesem Kondensat muß es sich demnach um Na_2SO_4 handeln.

Es ist also für den analytischen Befund von Bedeutung, welche Versuchsbedingungen vorgelegen haben;

3. Literatur

- [1] BRÜCKNER, R.: Zur Kinetik des Stoffaustausches an den Grenzflächen zwischen Silicat- und Salzschnmelzen und des Stofftransportes in Silicatglasschnmelzen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens von Na_2SO_4 und seinen Zersetzungsprodukten. Teil III. Thermische und chemische Zersetzung von Na_2SO_4 und der Substanz-austausch zwischen Silicatglasschnmelzen und SO_3 -haltigen Atmosphären. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 93–105.
- [2] PENA DE CASTRO, J. E.: La condensation de sulfate de soude et la fabrication du verre. Verres et Réfract. **11** (1957) S. 89–93. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 199.]
- [3] FINCHAM, C. J. B. und RICHARDSON, F. D.: The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. Proc. Roy. Soc. (Ser. A) **223** (1954) Nr. 1152, S. 40–62. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 62.]
- [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.: Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Glases von oxydierender und reduzierender Atmosphäre eines „ambulanten“ SO_3 -Gehaltes. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 161.
- [6] KRÖGER, C.: Grundriß der technischen Chemie. Teil II. Technische anorganische Chemie. Göttingen: Vandenhoeck und Ruprecht 1951. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 64.]
- [7] LEGER, L.: Expériences sur la solubilité et la diffusion de gaz dans le verre. In: O. Verf.: Symposium sur l'affinage du verre, Paris 21–23 Juin 1955. Comptes rendus. Charleroi: Hrsg. Union Scientifique Continentale du Verre 1956. S. 285–305. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 62.]
- [8] MAHIEUX, F.: Genèse et évolution de gaz dans le verre. In: O. Verf.: Symposium sur l'affinage du verre, Paris 21–23 Juin 1955. Comptes rendus. Charleroi: Hrsg. Union Scientifique Continentale du Verre 1956. S. 305 bis 348. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 62.]
- [9] MEIER ZU KÖCKER, H.: Halbtechnische Untersuchungen zur Bildung von SO_3 , Ruß und unverbrannten Pyrolyse-Kohlenwasserstoffen in den Flammen eines Ölvergasungsbrenners. Habilitations-Schr. TH Aachen 1965.
- [10] MEIER ZU KÖCKER, H.: Zum SO_3 - und Rußgehalt in den Abgasen eines Ölvergasungsbrenners. Öl- und Gasfeuerung **10** (1965) S. 774–785.
- [11] POLLYAK, V. V., REPA, A. G. und TYKACHINSKII, I. D.: Bekämpfung der Bildung aus den Alkalien herrührender Blasen und der Verfärbung von Glas in Wannenöfen. (Orig. russ.) Steklo i Keram. **6** (1949) Nr. 11, S. 14–17. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 185.]
- [12] STRATMANN, J.: Dampf- und Dissoziationsdrucke von Alkalisalzen und Gläsern. Diss. TH Aachen 1961. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 104.]
- [13] TURNER, W. E. S.: Note on the formation of sodium sulphate and of some defects arising therefrom. J. Soc. Glass Technol. **17** (1933) Nr. 65, S. 22–24. [Ref. Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 22.]
- [14] O. Verf.: X-ray powder data file. ASTM 1960. (43391)

Referate

1b. Physikalische Chemie, Glasstruktur, Mineralogie

DK 539.213.1:666.11.01:536.421.4:539.2

Glasübergang in einem wasserfreien amorphen Festkörper (Glass transition in dehydrated amorphous solid). NATSUO ONODERA, HIROSHI SUGA und SYÛZÔ SEKI. — Bull. chem. Soc. Jap. **41** (1968) Nr. 9, S. 2222.

Durch Untersuchungen des Phänomens des Glasübergangs in dehydriertem Magnesiumacetattetrahydrat konnte bewiesen werden, daß auf solche Art und Weise hergestellte nichtkristalline amorphe Festkörper als Gläser bezeichnet werden können. (49063/1b)

DK 539.213.1:666.113:541.54:536.421.4

Neue Konzeption der Glassysteme. E. PLUMAT. — Silikattechn. **19** (1968) Sonderh., S. 43–50.

Mit Hilfe der Radien- und Valenzverhältnisse wird eine systematische Darstellung der Glasbildungstendenzen verschiedener Systeme versucht. Oxide, Sulfide und Chloride bilden Gläser, wenn das Valenzverhältnis Kation zu Anion 2 und das Radienverhältnis Anion zu Kation größer als 2,5 ist. Die Glasbildungstendenz bleibt auch für Systeme mit kleinerem Radienverhältnis erhalten, wenn das Valenzverhältnis

dabei interessiert neben der Temperatur die Strömungsgeschwindigkeit bzw. die Verweilzeit des Ofengases in der Reaktionszone, weil davon abhängt, an welcher Stelle der Versuchseinrichtung die leichter flüchtigen Alkalisulfate auffindbar sind.

Man kann abschließend feststellen, daß kein grundsätzlicher Widerspruch zwischen den Ergebnissen der bisherigen Laboruntersuchungen und den nunmehr durchgeführten halbtechnischen Versuchen zu beobachten ist. Die halbtechnischen Versuchsergebnisse dürften aber doch einige differenziertere Aussagen vor allem hinsichtlich des korrespondierenden Einflusses vom Schwefelgehalt der Brennöle und Schmelzentemperatur auf die SO_3 -Aufnahme der Glasschnmelze ermöglichen und die Unterschiede zwischen der SO_3 -Aufnahme der Glasschnmelze und einer sekundären Gallebildung klar herausstellen.

größer ist. Der Glasbildungstendenz entspricht eine kleine Koordination, im allgemeinen von der Größenordnung 3 bis 4, welche aber mit sinkendem Radienverhältnis zunimmt. Bereits bekannte Analogien zwischen verschiedenen glasbildenden Systemen werden zusammenfassend dargestellt und den Radien- und Valenzverhältnisse widerspruchlos gegenübergestellt. Auf die Notwendigkeit der genaueren Erforschung glasig erstarrender eutektischer Mischungen wird hingewiesen. P. HACKENBERG (48707/1b)

DK 546.31'121:539.213.1:666.112.7

Einfluß der Alkalihalogenide auf die Glasbildung in Boratgläsern. M. MARINOV, J. DIMITRIEV und M. ARNAUDOV. — Dokl. bolg. Akad. Nauk **20** (1967) Nr. 6, S. 569–572.

Die Durchführung von Untersuchungen der Glasbildung in den Systemen B_2O_3 -NaX und B_2O_3 -KX (X = F, Cl, Br, J) wird beschrieben. Die geringere Beweglichkeit der Strukturelemente in der abgeschreckten Schnmelze läßt die im Glas gelöste Halogenidmenge bei höheren Ordnungszahlen des Halogens ansteigen. Änderungen des B_2O_3 : Me_2O -Verhältnisses bewirken Strukturunterschiede. (*49165/1b)

DK 539.213.1:666.113.623'284'185

Physikalisch-chemische Untersuchungen von Aluminosilicatphosphatgläsern. 4. Mitt. Bildung von Gläsern auf