

März 1942

H V G - Mitteilung Nr. 472

Verwendung von Soda und Sulfat.

Die Bewirtschaftung der Soda hat in letzter Zeit das Natrium-Sulfat als Glasrohstoff wieder in den Vordergrund gerückt, nachdem man aus verschiedenen technischen Gründen bereits wieder von der unbedingten Bevorzugung der Soda abgekommen war. Die Entwicklung führte in der Glasindustrie mit dem Sinken der Sodapreise immer mehr zu einer bevorzugten Verwendung dieses Rohstoffes, ganz besonders wegen seines Verhaltens bei der Schmelze. Inzwischen haben sich die wirtschaftlichen Verhältnisse insofern geändert, als neuerdings durch die Verbilligung des Sulfates eine Preisspanne entstanden ist, die es ermöglicht, bei gleichem Na-Gehalt mit Sulfat 45 % billiger zu arbeiten als mit Soda. Heute (März 1942) kosten 100 kg schwere Glasschmelzsoda, 98-100 %, ausschliesslich Verpackung, frei deutsche Verbrauchsstation RM 10,15; 100 kg Sulfat, gemahlen, kosten in gleicher Qualität bei gleichen Bedingungen RM 4.-. Ausserdem sprechen volkswirtschaftliche Gründe dafür, das Sulfat mehr als bisher zu beachten. Es fällt in der chemischen Industrie als Nebenprodukt an und kann nicht ohne weiteres untergebracht werden. Für Soda besteht bekanntlich grosse Nachfrage auf anderen Gebieten.

Beide Na-Rohstoffe haben für den Hütten-Betrieb Vor- und Nachteile. Von einer eindeutigen Überlegenheit des einen oder anderen kann deshalb nicht gesprochen werden.

1. Vorteile des Sulfates.

Neben den genannten wirtschaftlichen Gründen, die in erster Linie einen Anreiz für die Verwendung dieses Rohstoffes bilden, ist hervorzuheben, dass die stofflichen Eigenschaften für den Glashüttenbetrieb günstig sind. Die Korngrössen liegen mit etwa 29 % zwischen 0,5 - 0,3 mm und mit etwa 43 % zwischen 0,3 - 0,1 mm, sind also sowohl für die Gemengebereitung als auch den Schmelzvorgang günstig. Die Verstaubung hält sich in mässigen Grenzen. Eine störende Veränderung durch die Luftfeuchtigkeit tritt nicht ein. Im Gegensatz dazu besitzt die Soda als Rohstoff ungünstigere Eigenschaften. Sie verstaubt leicht, neigt zur Klumpenbildung

und ihre Korngrösse lässt sich den Bedürfnissen des Hüttenbetriebes nicht restlos anpassen.

Ein weiterer Vorteil des Sulfates ist es, dass es nicht nur als Glasrohstoff, sondern zugleich auch als Läuterungsmittel benutzt werden kann.

2. Vorteile der Soda.

Im Gegensatz zum Sulfat liegen die Vorteile der Soda in ihrem Verhalten in der Schmelze. Sie schmilzt leicht und ohne störende Zwischenstufen oder Bildung unerwünschter Nebenprodukte, der CO_2 -Gehalt geht ohne Schwierigkeiten in die Ofengase über. Bei Sulfat dagegen ist in der Schmelze als nachteilige Erscheinung die Bildung von "Galle" zu nennen, d.i. unzersetztes Sulfat, welches sich bei unrichtiger Führung der Schmelze auf der Glasoberfläche ansammelt. Ein weiterer Vorteil der Sodagläser liegt darin, dass diese selbst die feuerfesten Baustoffe weniger angreifen, man erreicht also leichter eine hohe Lebensdauer von Wannensteinen bzw. Häfen. Schliesslich hat Soda den Vorteil, dass die mit ihr hergestellten Gläser nicht die selbe hohe Anfangstemperatur für die Schmelze benötigen wie die Sulfatgläser. Ausserdem ist bei der Sulfatschmelze eine reduzierende Ofenatmosphäre, also unvollständige Verbrennung notwendig. Zwar verbrennen die in Frage kommenden Bestandteile der Oberofenabgase nachträglich in den Kammern, hierbei wird jedoch nur ein Teil der in ihnen enthaltenen Wärme zurückgewonnen. Durch diese beiden Einflüsse liegt der Brennstoffverbrauch je kg Glas der Sulfatschmelze im Endergebnis 10 - 15 % höher als mit Soda, Diese Steigerung ist heute besonders unerwünscht, muss jedoch wegen des unumgänglich notwendigen Ersatzes der Soda in Kauf genommen werden.

3. Zusammensetzungen.

Beide Na-Rohstoffe werden verhältnismässig rein geliefert, entsprechend ihrer Herkunft als chemisches Erzeugnis.

Nachstehend die mittleren Zusammensetzungen der beiden Stoffe (Mittelwerte) .

<u>S o d a</u>		<u>S u l f a t</u>		
Bestandteile	%	Bestandteile	Aus der Kali- gewinnung bzw. Chlorieren den Röstung	Blei- pfannen- sulfat
			%	%
Na_2CO_3	98 - 98,6	Na_2SO_4	99,4	99,7
NaCl	0,5- 0,8	NaCl	0,2	0,2
Na_2SO_4	0,05	freie H_2SO_4	-	-
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,06	Fe_2O_3	0,004	0,027
Fe_2O_3	0,003	H_2O	0,10	-
H_2O	0,56			

Die Beimengungen an NaCl stören in der Schmelze nicht. Der verbesserte Herstellungsgang des Sulfates bzw. die Gewinnung als Nebenprodukt der chemischen Industrie hat dazu geführt, dass das Sulfat heute ohne den unerwünschten Anteil an freier Säure geliefert wird. Der Eisengehalt beider Rohstoffe liegt sehr niedrig, so dass die Na-Rohstoffe geringere Prozentgehalte an Eisen in das Glas bringen als reinster Sand. Etwas höher liegt der Eisengehalt bei Bleipfannensulfat, er hält sich jedoch auch hier in Grenzen, die für alle Gläser, bei denen nicht besonders hohe Anforderungen vorliegen, zulässig sind (vergl. 6.).

Die teilweise übliche Bezeichnung "Glaubersalz" für den Glasrohstoff Na_2SO_4 ist unrichtig. Dieser kann nur als Natrium-Sulfat oder kurz Sulfat bezeichnet werden. Glaubersalz ist dagegen das kristallwasserhaltige Sulfat, welches im Schmelzbetrieb nicht verwendet wird.

4. Bewertung.

Aus 1-3 geht hervor, dass die Vorteile des Sulfates im niedrigen Preis und den zur Lagerung und Gemengebereitung günstigen Rohstoffeigenschaften bestehen. Seine Nachteile sind dagegen .

Stärkerer Angriff des Sulfatglases auf die Kammernsteine und Häfen
und gesteigerter Brennstoffverbrauch infolge Reduktion und höherer Schmelztemperatur.

Bei einer Bewertung der verschiedenen Rohstoffe sind diese Gesichtspunkte gegeneinander abzuwägen, wobei sich wirtschaftlich eine Überlegenheit des Sulfates, technisch die der Soda ergeben wird. Aus diesem Grunde wendet man vielfach auch ohne die Zwangslage der Sodaknappheit eine Zwischenlösung derart an, dass man einen Teil des Na aus Sulfat einführt, den Rest aus Soda. Dieser Weg wird besonders dort gewählt, wo die Gemengekosten von grosser Bedeutung sind, also bei Massenerzeugung. Er ist heute wegen der beschränkten Verfügbarkeit von Soda zur Notwendigkeit geworden. Als Beispiel kann gelten, dass

in der Tafelglasindustrie bis zu 17,5 % des Na_2O durch Sulfat eingeführt wird (Sulfat-Sodaverhältnis 1:3,5),

in der Spiegelglasindustrie erreicht man 27 % (1:2).

Die letztgenannten Werte gelten zugleich für die

Hohlglaserzeugung als Höchstgrenze der Sulfatanwendung.

Bei Weisshohlglas kommt Sulfatzusatz dieser Höhe nur für kieselreiche und kalkarme Gläser in Betracht. Andere Hohlgläser werden leicht infolge Anwesenheit der Reduktionskohle bräunlich missfärbt. Für Bleigläser kommt eine Alkalieinführung durch Sulfat nicht in Frage.

5. Anwendung des Sulfates.

Ein kg Soda ergibt 0,58 kg Na_2O , ein kg Sulfat 0,43 kg Na_2O .

Ein Austausch der beiden Rohstoffe muss also im Verhältnis 3:4 vorgenommen werden. Während bei dem Schmelzbetrieb mit Soda keine grundsätzlichen Schwierigkeiten auftreten, sind bei Sulfat verschiedene Sonderheiten zu beachten. Vor allen Dingen ist es notwendig, dass das Sulfat auf Sulfid reduziert wird, da dieses leichter an den Schmelzreaktionen teilnimmt. Hierfür ist ein Zusatz von Kohle zum Gemenge notwendig, wobei mit Rücksicht auf die Homogenität eine feine Verteilung anzustreben ist. Man verwendet dazu vorwiegend Koksmehl, z.T. auch gemahlene Holzkohle. Erfahrungsgemäss hat sich ein Kohlenzusatz von 6 % des Sulfatgewichtes als günstig erwiesen. Diese Menge übersteigt den theoretisch notwendigen Zusatz, jedoch kann auf den Überschuss nicht verzichtet werden, da ein Teil der Schmelzkohle unmittelbar ausbrennt. Um den Reduktionsvorgang auch an der Oberfläche des Glases, wo die Flammeinwirkung herrscht, zu sichern, muss während der Schmelze bzw. im Schmelzbereich des Ofens mit reduzierender Flamme gearbeitet

werden. Der CO-Gehalt der Abgase soll hierbei höchstens zwei Prozent betragen. Höhere Reduktionswirkung ist für den Ofengang zwecklos und steigert unnötig den Brennstoffverbrauch.

Bei dieser Arbeitsweise ist es möglich, die Bildung von Galle an der Glasoberfläche weitgehend zu vermeiden. Eine solche Verhinderung der Gallebildung ist vorteilhafter als ein nachträgliches 'Abbrennen' von Galle durch Aufstreuen von Koksmehl oder ähnlichen Stoffen.

Wie aus einer demnächst im "Sprechsaal" erscheinenden Arbeit von Jebesen-Marwedel hervorgeht, entweicht der grösste Teil des SO_3 -Gehaltes der Schmelze nicht blasenförmig, sondern unmittelbar an der Oberfläche durch Flammeneinwirkung. Daraus ergibt sich die grosse Wichtigkeit einer einwandfrei reduzierenden Ofeneinstellung, zugleich ist zu ersehen, dass ein bei der Schmelze verbliebener Sulfatrest sein SO_3 abgeben kann, ohne dass grosse Blasenbildung auftritt.

6. Einfluss auf die Eigenschaften des Glases.

Genauere Vergleichsversuche über die Eigenschaften von Gläsern, die mit Soda bzw. Sulfat erschmolzen wurden, liegen nicht vor, grundsätzliche Unterschiede sind jedoch hier nicht zu erwarten, sofern beide Gläser den gleichen Na-Gehalt haben. Im einzelnen verursacht der (geringe) SO_3 -Gehalt der Sulfatgläser Änderungen der Viskosität, Oberflächenspannung, Auslaugbarkeit usw. gegenüber dem reinen Sodaglas. Diese Unterschiede werden durch den "Sulfatrest" verursacht, d.h. der SO_3 -Rest, der bei der Sulfatschmelze im Glase verbleibt und der unabhängig vom Sulfat. Sodaverhältnis ist. In diesem Sinne verhalten sich also alle Gläser, die mit Sulfat erschmolzen sind, grundsätzlich gleich; auch wenn Sulfat nur in geringer Menge eingeführt wurde, ergeben sich die genannten Unterschiede gegenüber dem Sodaglas.

Über den Einfluss des Sulfates auf den Farbstich vergl. Jebesen-Marwedel, Glastechnische Fabrikationsfehler, S. 171. Wie dort ausgeführt wird, hat das Sulfat als solches auf den Farbstich keinen ungünstigen Einfluss, jedoch wirken die Schmelzbedingungen (reduzierende Ofenatmosphäre, Schmelzkohle) im unerwünschten Sinne. Über den Eisengehalt aus dem Sulfat vergl. 3., die

Zunahme des Eisengehaltes durch die erhöhte Steinauflösung ist nicht erheblich (HVG-Mitt. 474).

7. Sulfat als Läuterungsmittel.

Eine besondere Eigenschaft des Sulfates, die bei der Soda nicht zu finden ist, liegt in der Läuterungswirkung, von der besonders in der Hohlglasindustrie weitgehend Gebrauch gemacht wird. Diese Wirkung beruht auf der Zersetzung des zunächst als Lösungsbestandteil in die Schmelze eingegangenen Sulfates durch die Kieselsäure. Das abgespaltene SO_3 -Gas bzw. seine Zerfallprodukte $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ steigen in Form von Gasblasen an die Oberfläche. Hauptbedingung für das Eintreten dieser Wirkung ist ein rascher Temperaturanstieg nach dem Einschmelzen. Z.Zt. hat die Sulfatläuterung besondere Bedeutung, da die Läuterung mit Salpeter-Arsenik wegen der Rohstoffknappheit für die meisten Fälle nicht mehr in Betracht kommt.

Schrifttum.

Die mit der Sulfatschmelze zusammenhängenden Fragen sind an vielen Stellen des Schrifttums behandelt. Eine Zusammenstellung einiger wichtiger Arbeiten findet sich z.B. in Jebesen-Marwedel, H. und A. Becker, Darstellung schmelztechnischer Vorgänge im Laboratorium, Glastechn. Ber., 13 (1935), S. 109.

Das Rohstoffblatt des "Glashütten-Handbuches" : F 14 "Soda und Sulfat", bearbeitet von Dr. R. Schmidt, erscheint in Kürze mit der 3. Lieferung von Handbuchblättern.