

DK 666.1.031.13:66.069.85:541.124:546.33-145:546.33'226:546.226-31:552.333.3:666.123.22

## Über die Schaumbildung auf der Badoberfläche von Glasschmelzwannen

Von PAUL EMER, Achern

(Vortrag auf dem HVG-Kolloquium „Einschmelzen von Gemenge in Glasschmelzwannen“  
am 23. Oktober 1968 in Frankfurt (Main))

(Mitteilung aus der Glashütte Achern GmbH, Achern)

(Eingegangen am 25. April 1969)

Mit steigender Wannenbelastung decken Gemenge und Schaum die Glasbadoberfläche in zunehmendem Maße ab; damit wächst die Gefahr des Auftretens von Gispn und Steinchen im verarbeiteten Glas, die schließlich die Schmelzleistung begrenzt. Es wird über die Ergebnisse von Beobachtungen an einer Weißglaswanne und Untersuchungen berichtet, die sich mit den möglichen Ursachen der Schaumentstehung befassen, da das Erkennen der Ursachen für die Einleitung wirksamer Gegenmaßnahmen notwendig ist.

Um den Vorgang der Gasabspaltung zu studieren, wurde die Gewichtsabnahme von Schmelzproben mit der Thermo- waage im Laboratorium untersucht. Danach scheiden Wasser und Kohlendioxid als Ursache für die Schaumbildung aus. Die Untersuchung des Sulfatzusatzes ließ erkennen, daß die  $\text{SO}_3$ -Abspaltung höhere Temperaturen und längere Zeiträume erfordert. Die verzögerte Sulfatzersetzung ist somit als Hauptursache der Schaumbildung an der untersuchten Wanne anzusehen.

An einer Grünglaswanne konnte Phonolith als Ursache verstärkter Schaumbildung identifiziert und eine Verbesserung durch Verminderung des Phonolithanteils im Gemenge erzielt werden.

Als chemische Maßnahmen gegen die verstärkte Blasenbildung durch nachträglich zersetzendes Sulfat werden verschiedene Vorschläge gemacht. Eine Zugabe von Koks erwies sich als vorteilhaft. Ein teilweiser Ersatz von Soda durch ein in der Zementindustrie abfallendes Filterstaubmaterial brachte eine Verbesserung. Dasselbe war mit Natronlauge in noch stärkerem Maße der Fall.

Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen, und weitere Versuche in Verbindung mit Betriebsbeobachtungen sind erforderlich.

Beim Erschmelzen des Rohstoffgemisches zu Glas werden mehrere gasabspaltende Reaktionsstadien und zwar die Festkörperreaktionen, Primärschmelzenbildung, Auflösung des restlichen Sandes und die Läuterung durchlaufen. Unter normalen Betriebsbedingungen prägen diese Vorgänge das Bild des Schmelzablaufes in einer Wanne. So folgt in der Wanne auf den Gemenge- teppich eine Schaumzone, an welche sich eine spiegelnde Fläche anschließt oder zumindest anschließen sollte, in deren Bereich die Gemenge- und Läuterungsreaktionen technisch abgeschlossen sind. Mit zunehmender Wannen- belastung schiebt sich im allgemeinen die Schaumgrenze trotz Erhöhung der Schmelztemperatur näher an die Durchlaßwand heran. Bei besonders hohen Belastungen besteht dann die Gefahr, daß die spiegelnde Fläche mit einer dicken Schaumdecke überzogen wird. Dies zieht eine ungünstige Veränderung der Temperaturverhält- nisse im Inneren des Schmelzbades nach sich. Die Qualität des zur Verarbeitung gelangenden Glases läßt wegen des steigenden Blasengehaltes und gelegentlich sogar wegen eines steigenden Steinchengehaltes zu wünschen übrig.

Der Höhe der Belastung einer Schmelzwanne werden damit Grenzen gesetzt. Da sich aber die wirtschaftliche Rentabilität einer Wanne mit zunehmender Belastung verbessert, ist man bestrebt, diese immer mehr zu steigern. Als sehr erfolgreich in dieser Beziehung haben sich Maßnahmen auf dem Gebiet der Feuerführung, z. B.

die Umstellung von Generatorgas auf Schweröl, der Einbau von elektrischen Zusatzbeheizungen, von Blas- düsen und verschiedene konstruktive Maßnahmen an den Wannen erwiesen.

Auch chemische Maßnahmen von seiten des Ge- menges haben zu einer Besserung beigetragen. Das Übel der Schaumbildung auf der Schmelzoberfläche konnte aber bis heute noch nicht endgültig behoben werden. Es ist daher notwendig, die komplexe Natur der Schaum- bildung und die damit zusammenhängenden Fragen und Probleme unter besonderer Berücksichtigung von Beob- achtungen und Erfahrungen in der Praxis näher zu untersuchen. Es werden auch Ergebnisse von Unter- suchungen herangezogen, die sich mit den möglichen Ursachen der Schaumentstehung befassen. Dies ist für die Einleitung wirksamer Gegenmaßnahmen notwendig.

### 1. Betriebsuntersuchungen an einer Weißglaswanne

Zur Demonstration des Schaumbildungsproblem es werden zunächst die Ergebnisse von Studien beschrie- ben, die an einer Weißglaswanne mit Durchlaß durch- geführt worden waren. Die Wanne besitzt fünf Quer- brennerpaare und wird mit Schweröl beheizt. Sie weist eine Schmelzfläche von  $69,7 \text{ m}^2$  auf und ist weder mit einer elektrischen Zusatzheizung noch mit Blasdüsen ausgerüstet. Immer wieder traten an dieser Wanne in bezug auf die Beschaffenheit der Schmelze große Schwie- rigkeiten auf. So war oft die Schmelzoberfläche — insbe-



Bild 1. Gestörte Schmelzoberfläche mit Schaumdecke.

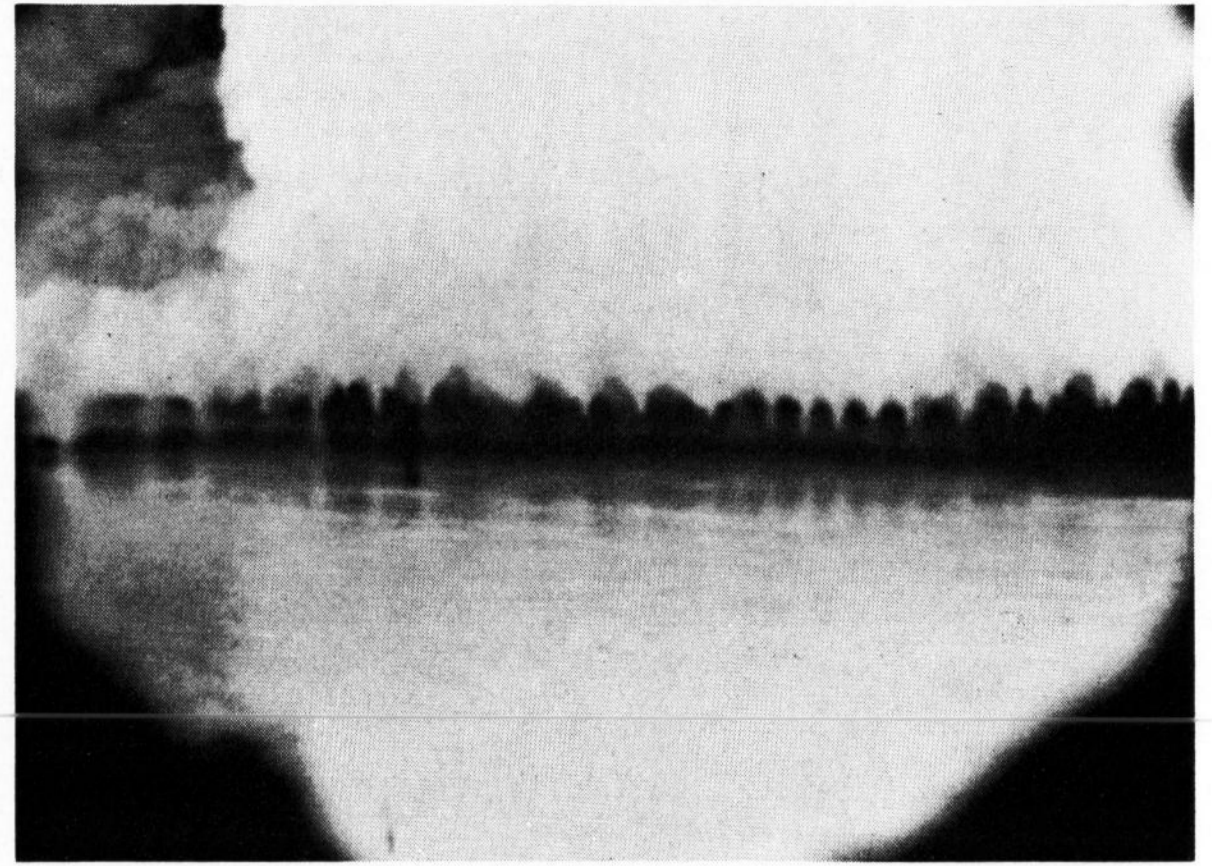


Bild 2. Normales Schmelzbild ohne Schaumdecke.

sondere bei höheren Belastungen — bis zum Durchlaß mit einer dicken durchgehenden Schaumdecke überzogen; von einem Spiegel war nur noch wenig zu erkennen. Es zeigte sich auch, daß das Glas von zahlreichen Bläschen durchsetzt und somit schlecht geläutert war, während der Steinchenanfall nach wie vor unverändert niedrig blieb. Das Aussehen der gestörten Schmelzoberfläche zeigt Bild 1. Zum Vergleich ist in Bild 2 die Schmelzoberfläche mit blankem Spiegel bei guter Glasqualität zu sehen.

Um den Zusammenhang zwischen Belastung und Läuterung quantitativ wiedergeben zu können, wurden über einen längeren Zeitraum hinweg die in einem Kubikzentimeter Glas auftretenden Blasen ausgezählt und die Ergebnisse in einem Diagramm aufgetragen. Die grafische Darstellung wurde durch Angaben der jeweiligen Bodentemperaturen ergänzt, die mit einem in den Boden eingeführten Thermolement gemessen wurden. Diese Messungen sind insofern aufschlußreich, als die Höhe der Bodentemperaturen weitgehend von der Beschaffenheit der Badoberfläche abhängt. So wird die Wärmeaufnahme des Glasbades durch Strahlung von einer Schaumdecke verständlicherweise nachteilig beeinflusst, da die von der Flamme abgestrahlte Wärme wegen der abschirmenden Wirkung der Schaumblasen nur schwer in das Glasbad eindringen kann und somit die unteren Bereiche des Glasbades relativ kalt bleiben. Die

Ergebnisse der Bodentemperaturmessungen erlauben daher Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Schmelzoberfläche. So geht aus Bild 3 hervor, daß sich eine hohe Belastung der Wanne nachteilig auf die Glasqualität auswirkt, und durch das Vorhandensein einer Schaumdecke die Bodentemperatur gesenkt wird, wodurch wiederum der Höhe der Belastung eine vorzeitige Grenze gesetzt wird.

Ab einem bestimmten Zeitpunkt wurde dem Gemenge etwas Koks zugesetzt, wodurch sich die Läuterung verbesserte und die Bodentemperatur anstieg. Darüber hinaus verminderten sich die zeitlichen Schwankungen.

### 2. Diskussion über die möglichen Ursachen der Schaumentstehung

Nach DIETZEL und FLÖRKE [1a] und BUSS [1b] konnte experimentell der Nachweis erbracht werden, daß es allgemein an sulfatarmen Gläsern zu einer gestörten Restauflösung des Quarzes und somit zur Pelzbildung kommt. So werden im weiteren Verlauf des Einschmelzvorganges aus den mit Sandkörnern durchsetzten Schmelzen ständig kleine Gasblasen entbunden, die sich wegen der schlechten Benetzungseigenschaften der sulfatarmen Erstschnmelzen an die Sandkörnchen hängen und sie damit an die Oberfläche ziehen. Diese sammeln sich dort und bilden einen dichten Pelz, was bei sulfat-

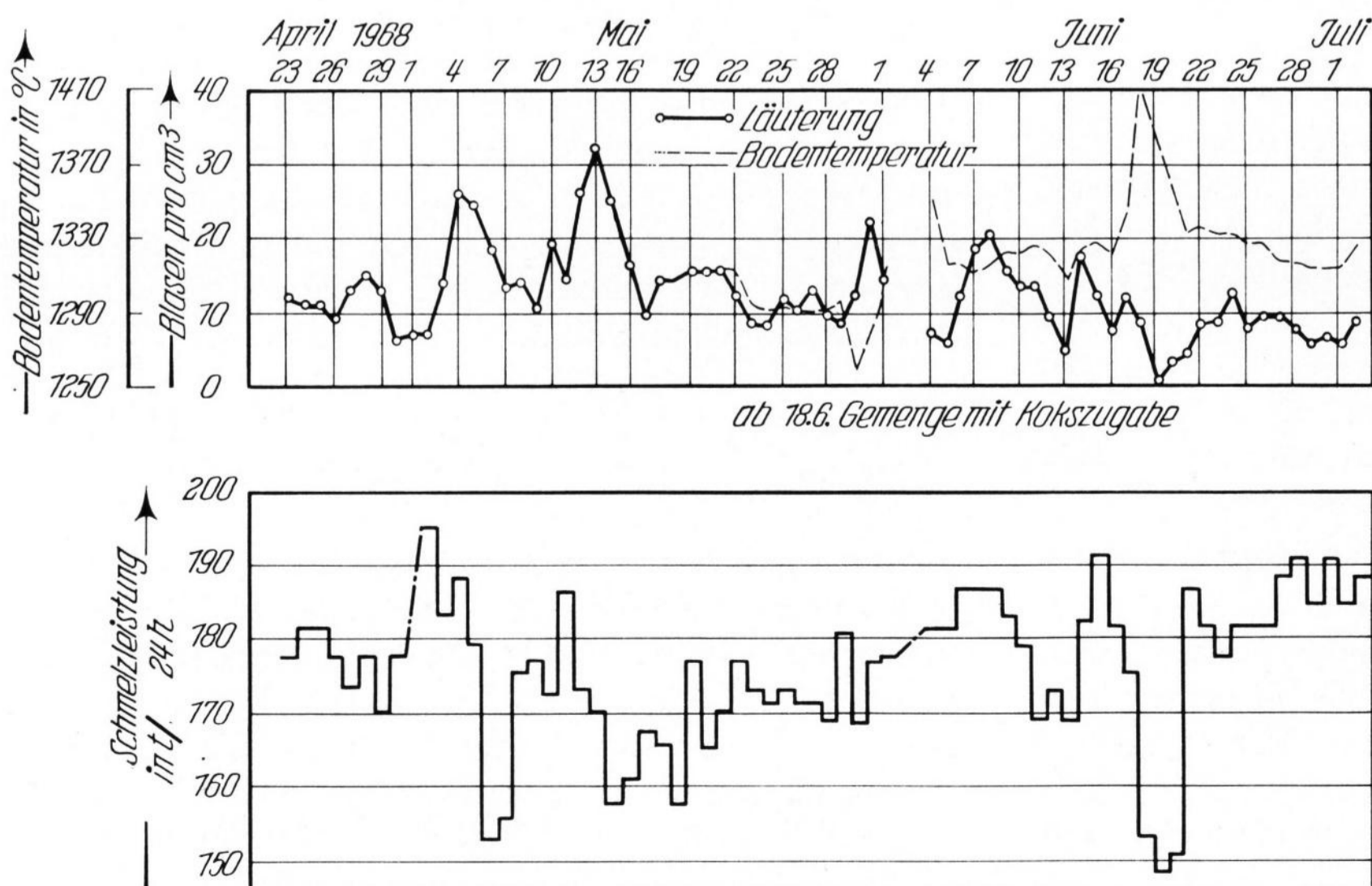


Bild 3. Abhängigkeit der Blasenzahl und Bodentemperatur von der Höhe der Belastung.

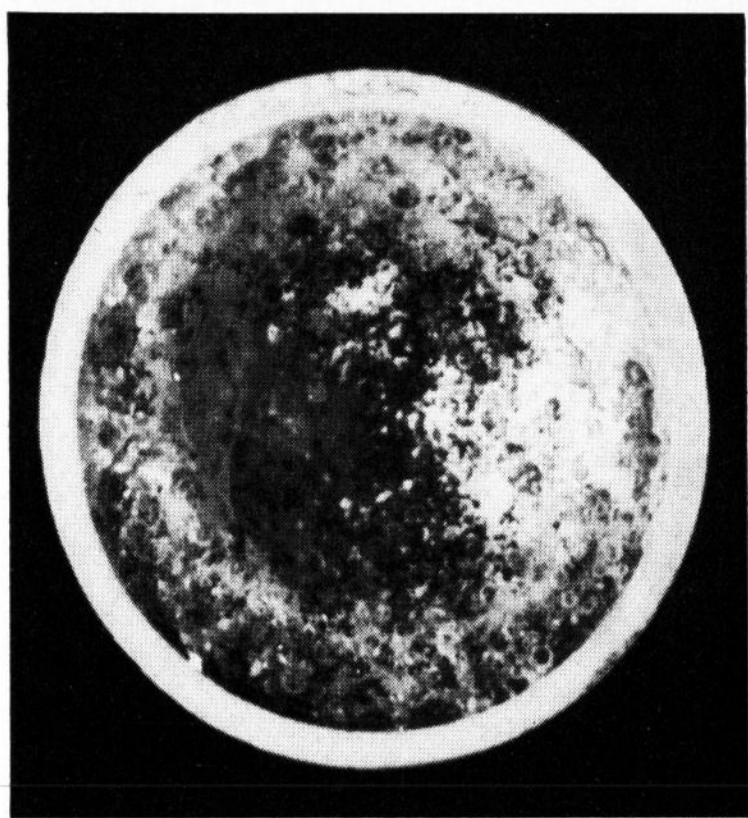


Bild 4. Schmelzoberfläche einer sulfatfreien Tiegelschmelze.

haltigen Schmelzen weit weniger der Fall ist. In Bild 4 wird die Oberfläche einer ohne Sulfatzusatz in einem Laborofen erschmolzenen Glasprobe bei 1400 °C gezeigt. Bild 5 zeigt den Dünnschliff des blasenhaltigen Quarzpelzes.

Durch Zugabe von 1% Natriumsulfat zum Gemenge wird die Badoberfläche steinchen- und blasenfrei, wie aus Bild 6 deutlich hervorgeht.

SHAW und JONES [2] haben den Einfluß des Sulfatgehaltes von Hohlglasschmelzen auf den Läutervorgang überprüft. Die Versuche ergaben, daß ein Zusatz von weniger als 5 Gew.-Teile Sulfat (bezogen auf 1000 Gew.-Teile Sand) die Läuterung nicht verbesserte. In einigen Fällen war sogar das Gegenteil der Fall. Dagegen war bei Zusätzen von mehr als 5 Gew.-Teile Sulfat in allen Fällen eine bemerkenswerte Verbesserung der Läuterung zu beobachten.

Auf Grund dieser Angaben erschien es daher zweckmäßig, an der untersuchten Wanne versuchsshalber den Sulfatgehalt im Weißglas von 0,33 auf 0,56% in der Synthese zu erhöhen. Diese Maßnahme blieb aber erfolglos. Nach wie vor lag ein Schaumpelz und eine schlechte Läuterung vor, so daß man wieder auf den früheren SO<sub>3</sub>-Gehalt zurückging.

Die Ergebnisse des technischen Versuches erlauben die Schlußfolgerung, daß die Ursache der an dieser Weißglaswanne auftretenden Schaumbildung nicht allein auf schlechte Benetzungseigenschaften und einer dadurch gestörten Sandauflösung zurückzuführen ist. Es

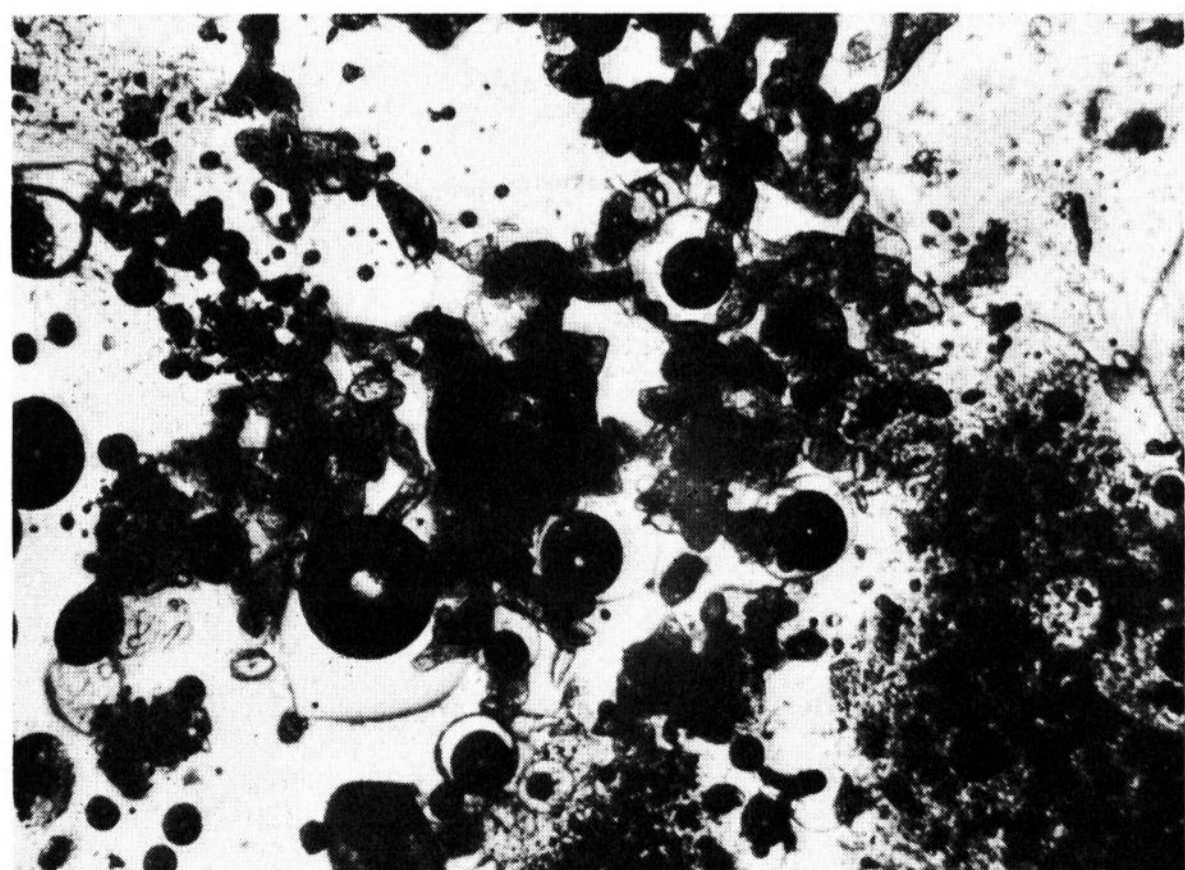


Bild 5. Schmelzoberfläche einer sulfathaltigen Tiegelschmelze.

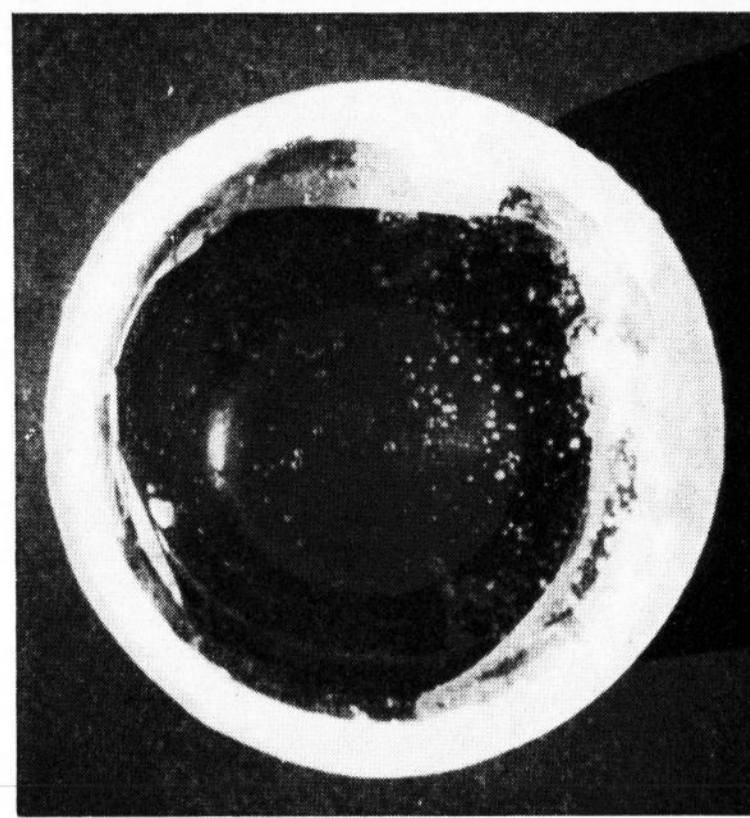
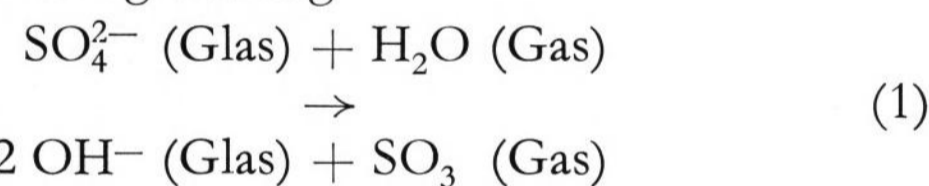


Bild 6. Dünnschliff des Schaumpelzes mit Quarz- und Blasen-einschlüssen.

handelt sich nicht um einen kieselsäurereichen Schaumpelz im eigentlichen Sinn, sondern lediglich um Blasen-anreicherungen auf der Schmelzoberfläche. Die Störung ist somit komplizierterer Natur. Es taucht daher zunächst die Frage auf, welche Gase überhaupt als Blaseninhalt im Schaumpelz in Frage kommen.

Mit dem Gemenge kommen 15 bis 20% verschiedene an die Rohstoffe gebundene Gase — wie CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O — in die Wanne, die bei der Glasbildung als Schmelzverlust bis auf einen kleinen Rest ausgetrieben werden, so daß diese Gase Blasen bilden.

Von SCHOLZE und HANKE [3] wurde die bekannte Erscheinung des Aufschäumens von sulfathaltigen Glasschmelzen unter der Einwirkung von Wasserdampf aus der Ofenatmosphäre untersucht, wobei die Ergebnisse nach der Reaktionsgleichung



beschrieben werden können.

Diese Blasenbildungsursache kann durch die Gegenwart von Sauerstoff, bedingt durch das nachgeschaltete Gleichgewicht  $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ , verringert werden.

### 3. Versuche mit der Thermowaage

Da beim Erschmelzen von Glas größere Mengen von Gasen entweichen, was mit einer fühlbaren Gewichtsabnahme verbunden ist, war es zweckmäßig, das Pro-

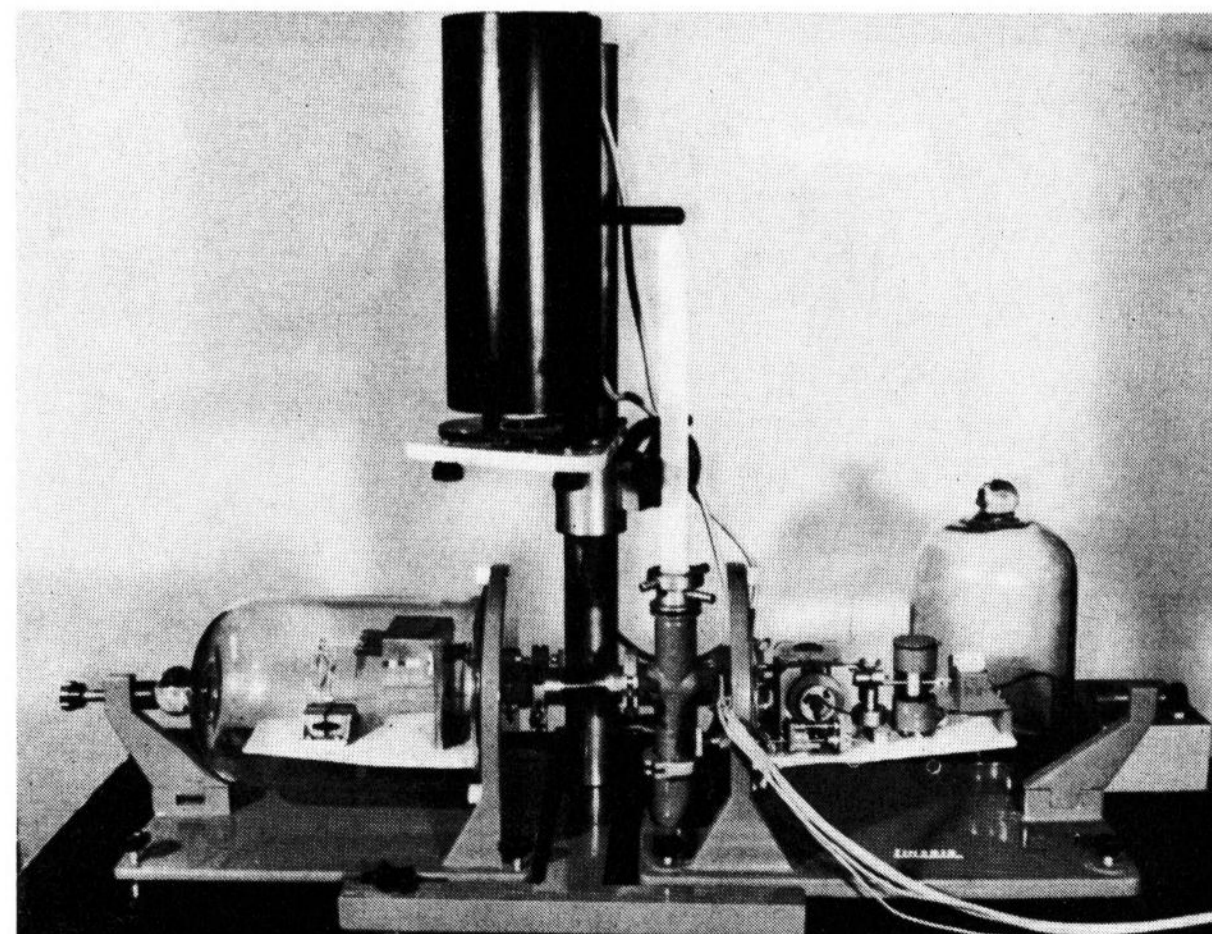


Bild 7. Thermowaage mit Ofen.

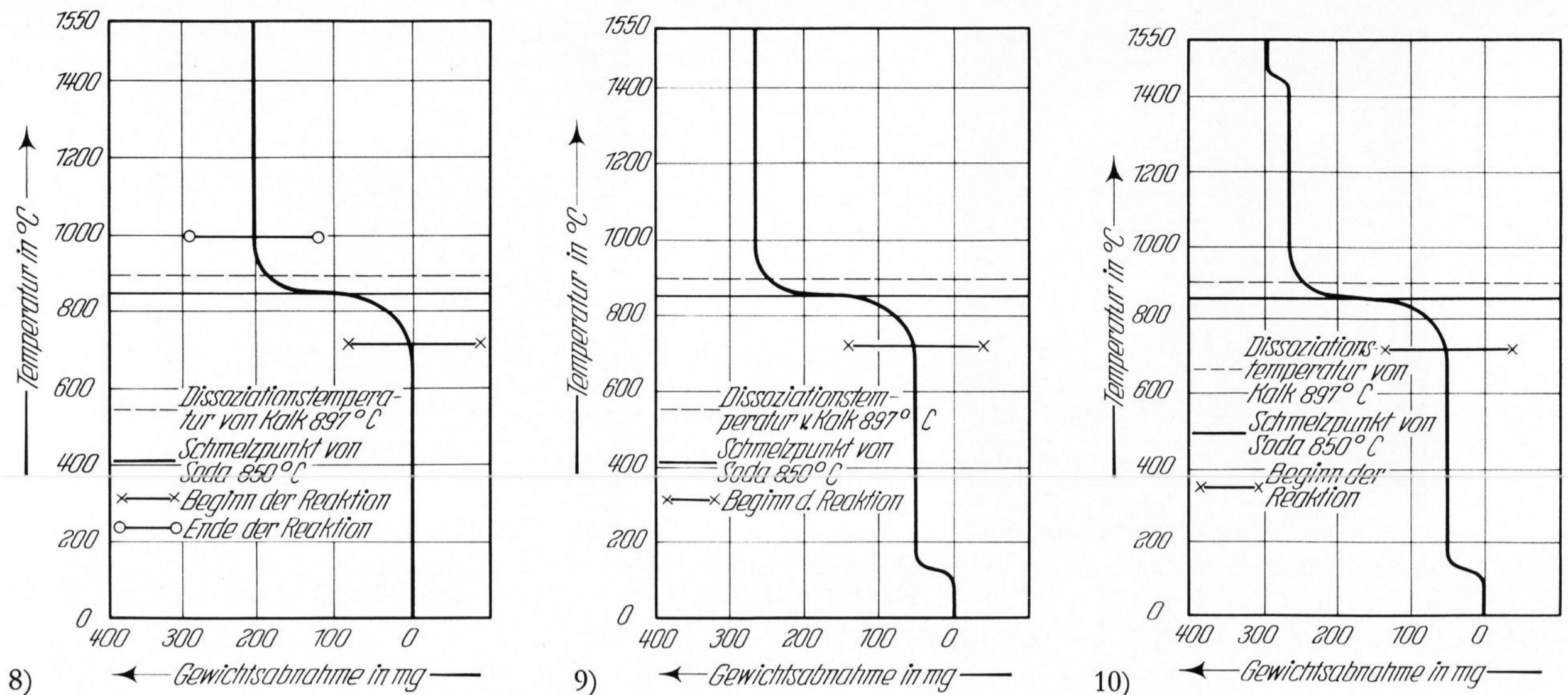


Bild 8. Zersetzungskurven einer sulfat- und wasserfreien Gemengeprobe.

Bild 9. Zersetzungskurve einer feuchten sulfatfreien Gemengeprobe.

Bild 10. Zersetzungskurve einer feuchten Gemengeprobe mit Sulfatzusatz.

blem der Schaumbildung mit einer Thermowaage zu untersuchen. Eine solche Thermowaage registriert laufend die Gewichtsabnahme einer Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten eingestellt werden können. Durch diese Messungen ist es möglich, den Beginn und Abschluß der  $\text{CO}_2$ -,  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{SO}_3$ -Abspaltung in Glasschmelzen quantitativ zu erfassen. Bei den Versuchen wurde mit Normaldruck und Normalatmosphäre gearbeitet (Bild 7).

### 3.1. Einfluß der $\text{CO}_2$ -Abspaltung auf die Schaumbildung

In Bild 8 ist die thermische Zersetzungskurve eines sulfat- und wasserfreien Gemisches aus Soda, Kalk und Sand im Verhältnis 1:1:3 — entsprechend 1,12:1,16:6 im Glas — wiedergegeben. Die eingewogene Substanzmenge betrug 1 g bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 grd/min.

Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß die Zersetzungskurve bis 700 °C exakt vertikal verläuft; es treten somit keine gasabspaltenden Reaktionen ein. Oberhalb 720 °C wird die Abweichung von der Vertikalen immer stärker, wobei der Sodaschmelzpunkt wegen der Bildung einer schmelzflüssigen Phase und der damit verbundenen Reaktionsbeschleunigung sehr deutlich zum Ausdruck kommt. Für die Schaumbildung dürfte die Feststellung von Bedeutung sein, daß die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung schon bei relativ niedrigen Temperaturen, und zwar bei 1000 °C, beendet und somit frühzeitig abgeschlossen ist. Selbst bei Erhitzen bis auf 1500 °C konnte keinerlei Gewichtsverlust mehr festgestellt werden. Eine nachträgliche Blasenbildung durch die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  scheidet somit zumindest an Laborschmelzen als Ursache für die Schaumentstehung aus.

Von KRÖGER und LUMMERZHEIM [4] konnte durch radiologische Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes von Tiegelschmelzen gezeigt werden, daß um 1500 °C zwar immer noch  $\text{CO}_2$  aus Restcarbonat frei wird, diese Menge jedoch so gering ist, da wegen des fehlenden Binnendruckes das Gas nicht mehr aus der Schmelze entweichen kann. Es lagert sich in die Hohlräume der Struktur ein und bleibt dort physikalisch gelöst.

Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß bei den Laborversuchen gegenüber der Praxis stark abweichende Bedingungen vorliegen. So ist z. B. eine Gasentweichung infolge einer Sinterung der Oberfläche bei den geringen Probenmengen nicht behindert. Die Versuchsschmelzen nehmen daher rasch den Zustand an, der ihrem jeweiligen theoretischen Gleichgewicht entspricht, zumal in einem elektrischen Röhrenofen die Beheizung gleichmäßig von allen Seiten erfolgt. Auch muß noch die Tatsache berücksichtigt werden, daß bei der Versuchsschmelze der Einfluß der  $\text{CO}_2$ -haltigen Ofenatmosphäre nicht berücksichtigt wurde.

### 3.2. Einfluß der Gemengefeuchtigkeit auf die Schaumbildung

Zur Überprüfung des Einflusses der Gemengefeuchtigkeit auf den Verlauf der Gasabspaltung wurde dem Gemenge 5% Wasser beigemischt. Bekanntlich wird Wasser im Glas in Form von OH-Gruppen chemisch gebunden, was wiederum bei höheren Temperaturen Anlaß zur Blasenbildung geben kann. Wie Bild 9 zeigt, ist das gesamte Wasser weit unterhalb der Primärschmelzenbildung, also vor dem Beginn der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, entwichen. Die Wasserabspaltung ist somit noch bei weit tieferliegenden Temperaturen (120 bis 150 °C) als diejenige der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung abgeschlossen.

Inwieweit aber die Wasseraufnahme der Schmelze aus den Ofenabgasen und eine nachträgliche thermische Abspaltung der OH-Gruppen die Verhältnisse beeinflußt, ist durch diesen Versuch nicht geklärt.

Nach der von SCHOLZE und HANKE [3] aufgestellten Gleichung liegt aber eine Wechselwirkung zwischen dem Wasserdampf in der Ofenatmosphäre und dem Sulfat im Glas vor.

Die Glasschmelze nimmt somit Wasser in Form von OH-Gruppen auf. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an einigen technischen Gläsern erbrachten einen Wassergehalt zwischen 0,022 bis 0,030%. Von GÖTZ und VOŠÁHLOVÁ [5] konnten an Versuchsschmelzen, über welche bei 1350 °C verschiedene Wasserdampfmenge geleitet wurden, zwischen 0,0108 bis 0,07% liegende Werte gefunden werden. Es ist aber zu erwarten, daß bei der Schmelztemperatur von 1600 °C kaum mehr Wasser von der Glasschmelze aufgenommen wird.

In diesem Zusammenhang taucht auch die Frage auf, ob verschiedene Verweilzeiten des Glases bei unterschiedlichen Wannenbelastungen die Höhe des Wassergehaltes im Glas beeinflussen können. Wassergehaltsbestimmungen ließen aber erkennen, daß dies nicht der Fall ist. Sämtliche Werte bewegten sich in der Größenordnung von 0,023%.

Auf Grund bisheriger Feststellungen ist daher mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß sowohl Wasser als auch Kohlendioxid als Ursache für die beobachtete Schaumbildung ausscheiden.

### 3.3. Einfluß des Sulfatgehaltes im Gemenge auf die Schaumbildung

Durch weitere Untersuchungen wurde der Einfluß von Sulfat auf die Gasabspaltung an einem Gemenge mit 3% Sulfatzusatz in Form von Anhydrit überprüft. Die Ergebnisse finden sich in Bild 10.

Allgemein ist im Verlauf der Kurve bei unteren und mittleren Temperaturen keine Abweichung gegenüber den bisher gezeigten Bildern zu erkennen. Bei 1420 °C tritt ein schwacher Knick mit einer geringen Gewichtsabnahme auf, welche auf die läuternd wirkende Sulfatzersetzung zurückzuführen ist. Ab 1460 °C geht dann die Kurve wieder in die Vertikale über. Die Sulfat-abspaltung ist somit relativ schnell abgeschlossen. Doch sind gegenüber der CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Abspaltung erheblich höhere Temperaturen erforderlich.

In der Praxis muß mit einer Verschleppung der SO<sub>3</sub>-Abspaltung über einen längeren Zeitraum hinweg gerechnet werden, da der Gleichgewichtszustand der Glasschmelze sehr weit hinter der tatsächlichen Temperatur nachhinkt, so daß es einige Stunden dauern kann, bis die Gleichgewichtstemperatur annähernd der Umgebungstemperatur entspricht.

Weiterhin konnte von JEBSEN-MARWEDEL [6] gezeigt werden, daß selbst bei 1400 °C die Einstellung des SO<sub>3</sub>-Restes auf eine den jeweiligen Bedingungen angeglichene Konzentration immerhin 24 Stunden auf sich warten läßt. Mit dieser Konzentration ist jedoch noch kein Gleichgewicht im physikalisch-chemischen Sinn erreicht, sondern nur ein Zustand, der sich immer noch in größeren Zeiträumen verändern kann. Man muß nämlich annehmen, daß trotz des scheinbar statischen Zustands immer noch eine gewisse Zersetzungsspannung von SO<sub>3</sub> in Gläsern besteht, deren Auslösung stark verzögert ist. Werden sulfathaltige Gläser im Vakuum erhitzt, tritt sie plötzlich ein; die Gläser schäumen stark auf.

Bei hohen Belastungen liegt eine kürzere Verweilzeit des Glases in der Wanne vor, so daß daher die SO<sub>3</sub>-Abspaltung nicht zum Abschluß kommt und selbst noch vor dem Durchlaß laufend Blasen mit SO<sub>3</sub> als Inhalt entstehen können, wodurch die Oberfläche mit einem Schaumpelz überzogen wird. In den letzten Jahren sind die Belastungen erheblich angestiegen, wie aus Bild 11 ersichtlich ist.

Weiterhin gilt noch zu berücksichtigen, daß wegen der im Vergleich zu früher erheblich höheren Schmelztemperaturen bei weitem mehr SO<sub>3</sub> abgespaltet wird, da die thermische Zersetzung des Sulfates mit zunehmender Schmelztemperatur ansteigt.

Es liegt auf Grund obiger Überlegungen die Vermutung nahe, daß die Ursache der Schaumpelzbildung bei

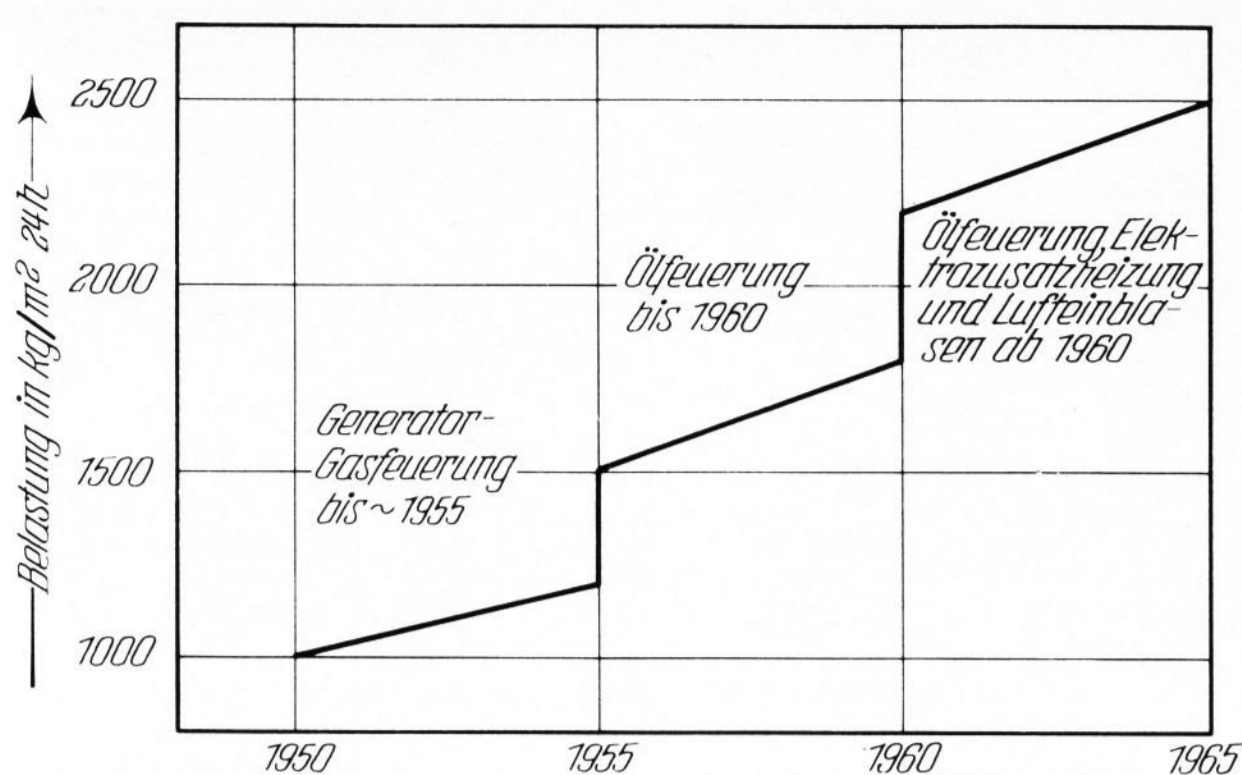


Bild 11. Belastungserhöhungen an einer Wanne während der letzten Jahre.

hohen Belastungen auf eine verschleppte Sulfatzersetzung zurückzuführen ist und die Schaumbblasen somit SO<sub>3</sub> enthalten. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß ein großer Teil des zugesetzten Sulfates ohne Blasenbildung durch Diffusion in die Ofenatmosphäre entweichen kann.

Zum Einfluß des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze ist noch zu sagen, daß nach den Untersuchungen von MEIER ZU KÖCKER [7] die Schmelze z. B. aus dem Ofengas eines Heizöles mit 5 Gew.-% Schwefel weniger SO<sub>3</sub> bei 1400 °C aufnimmt als aus dem Ofengas eines Heizöles mit 2 Gew.-% Schwefel bei 1000 °C.

### 3.4. Blaseninhaltsuntersuchung an einer Schaumprobe

Es wurde aus der Wanne im Schaumbereich mit einer Kelle eine Schöpfprobe entnommen, die völlig frei von Sandsteinchen war. Es handelte sich um einen typischen Kugelschaum mit durchschnittlich 2 bis 4 mm großen Blasen. Beim Erhitzen auf 1400 °C unter Vakuum (15 mm Hg) in einem einseitig geschlossenen Quarzglasrohr fiel der Schaum nach vorübergehendem starken Aufblähen schlagartig in sich zusammen.

Eventuell entweichendes SO<sub>3</sub> wurde in einer wasserstoffperoxidhaltigen Ammoniaklösung absorbiert und nach dem Ausfällen mit Bariumchlorid als Bariumsulfat ausgewogen. Der gefundene SO<sub>3</sub>-Wert betrug 0,8%, während dieser im fertigen Glas bei 0,24% liegt. Somit besteht ein großer Teil des Blaseninhaltes aus SO<sub>3</sub>. Als Hauptursachen der Schaumbildung ist daher in dem untersuchten Fall die verzögerte Sulfatzersetzung anzusehen.

## 4. Betriebliche Beobachtungen an einer Grünglaswanne mit Phonolithzusatz

Die bisherigen Untersuchungen erstreckten sich auf ein Glas mit relativ niedrigem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt.

Gläser mit höherem Tonerdegehalt weisen bekanntlich eine höhere Oberflächenspannung auf, wodurch der Durchbruch der Blasen erschwert wird, was wiederum die Neigung zur Schaumpelzbildung fördert. Zum Problem der Phonolithverwendung bei Grünglas soll daher Stellung genommen werden.

Vor einiger Zeit konnte an einer Grünglaswanne mit einem Tonerdegehalt von 3,6% immer wieder eine verstärkte Schaumbildung festgestellt werden, wobei in das

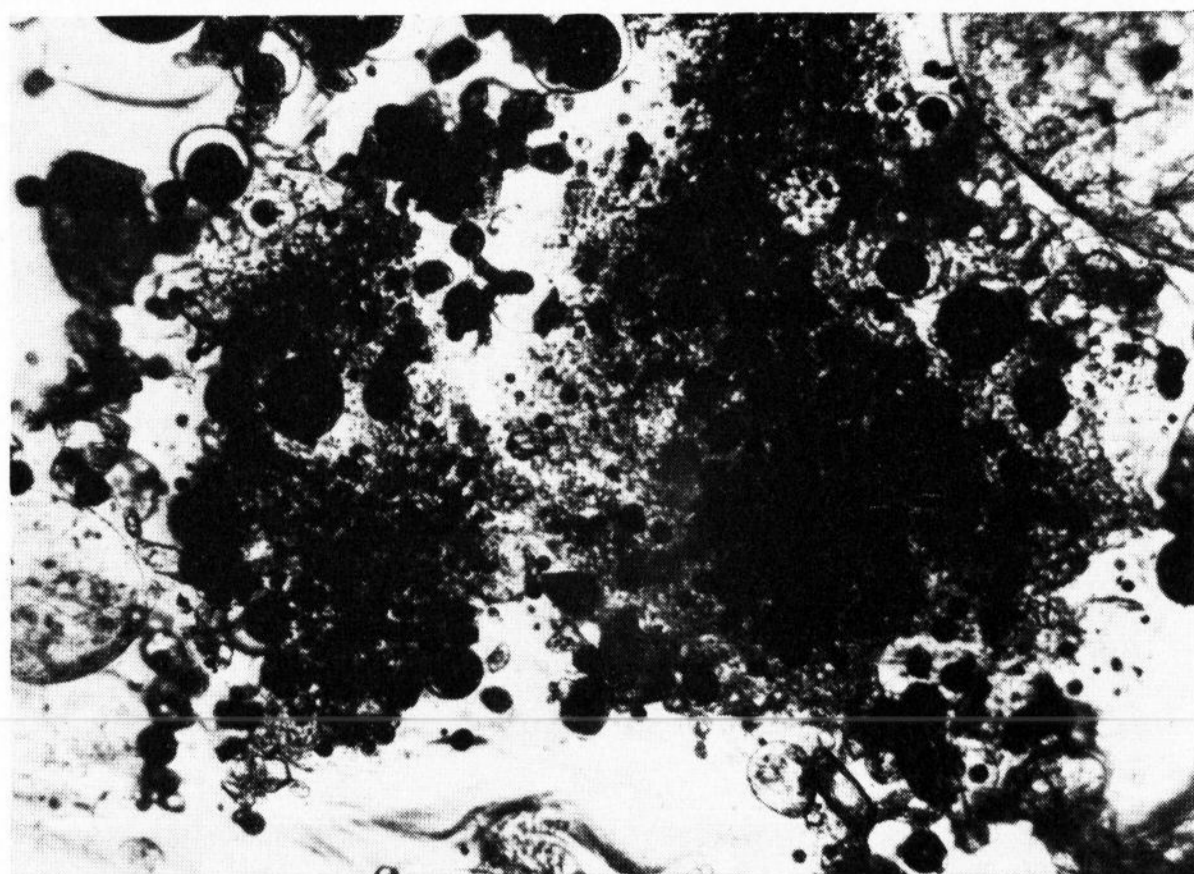


Bild 12. Phonolithrelikte bei einer Schmelztemperatur von 1300 °C.

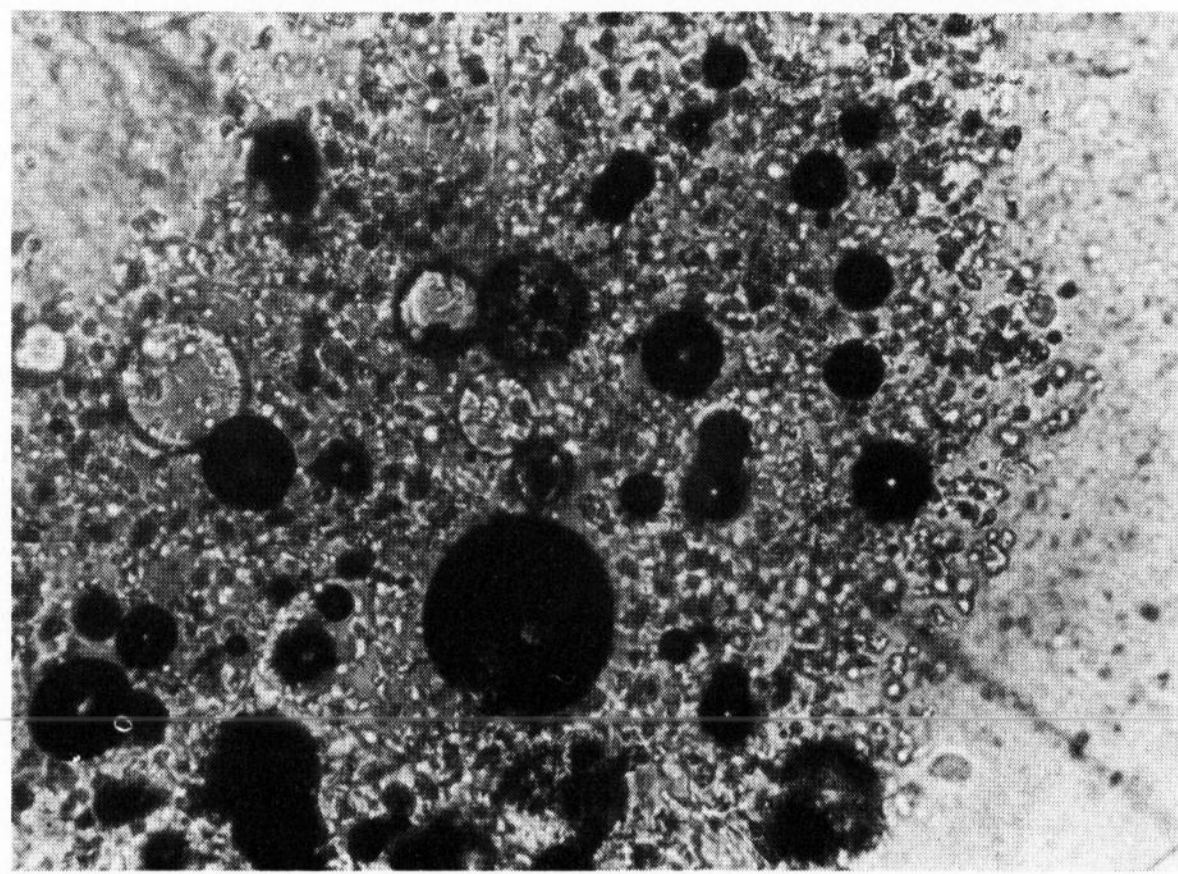


Bild 13. Phonolithrelikte bei einer Schmelztemperatur von 1350 °C.

Gemenge Phonolith als Tonerdeträger eingesetzt wird. Dieses Gestein enthält Konstitutionswasser, das wegen der chemischen Bindung erst bei höheren Temperaturen entweicht, so daß man als Ursache der Schaumbildung an Phonolithgläsern wasserdampfhaltige Blasen vermuten kann. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß wegen des hohen Tonerdegehaltes im Phonolith im Vergleich zu den Sandkörnern eine geringere Reaktionsbereitschaft vorliegt, wodurch in der Schmelze z. T. nicht aufgelöste erweichte Phonolithrelikte zurückbleiben, aus denen wegen der hohen Zähigkeit und Oberflächenspannung ein Entweichen der Reaktionsbasen erschwert wird.

In den Bildern 12 und 13 finden sich die Ergebnisse von Schmelzversuchen im Laborofen.

Bei den Versuchen ist auffallend, daß die ab 1000 °C erweichenden Phonolithkörner zahlreiche Blasen enthalten. Die örtlichen Blasennester sind selbst bei Temperaturen von 1350 °C noch sichtbar. Weiterhin lassen sich zahlreiche winzige, optisch isotrope Täfelchen nachweisen, bei denen es sich um Leucit und Nosean handelt, wobei letzteres Mineral mit der Formel  $\text{Na}_8\text{SO}_4(\text{AlSiO}_4)_6$  einen  $\text{SO}_3$ -Gehalt von 11,2% besitzt.

Von KÖPPEN [8] wurde die Noseanbildung bei Schamottesteinchen beschrieben, wobei es sich um Neubildungen aus Nephelin und Sulfat handelt. Auch in Gemengesteinchen aus Phonolith wurden Noseankriställchen beobachtet. Da Phonolith durch die Kombination Sanidin und Nephelin charakterisiert ist, besteht durchaus die Möglichkeit einer Reaktion von Nephelin mit in der Schmelze vorhandenem Sulfat unter Bildung von Nosean. Dieser schmilzt inkongruent bei 1400 °C, wobei sich  $\text{SO}_3$  abspaltet. Diese thermische Zersetzung kann ebenfalls zu einer verzögerten Blasenbildung und somit zur Schaumenstehung führen.

In einem technischen Großversuch wurde daher die Phonolithzugabe herabgesetzt, was zu einer Verringerung des Schaumpelzes und einer Abnahme des Steinchenausschusses führte. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Tonerdeverringerng im Glas schon allein wegen der Abnahme der Oberflächenspannung eine Erleichterung der Blasenentwicklung hervorruft. Die eigentliche Ursache der Verbesserung ist daher noch nicht restlos geklärt.

## 5. Folgerungen, Maßnahmen und deren Wirkung

Aus den Versuchen geht hervor, daß eine Blasenbildung durch nachträglich sich zersetzendes Sulfat nach Möglichkeit vermieden werden sollte, was durch mehrere chemische Maßnahmen erreicht werden kann.

### 5.1. Allgemeine Vorschläge für die Verbesserung des Schmelzverhaltens

Zunächst wurde versuchsweise der Sulfatzusatz zum Gemenge verringert. Wegen des Fehlens einer ausreichenden Läuterwirkung stieg aber die Anzahl der Blasen an; es wurde deshalb wieder auf den alten Stand zurückgegangen.

In der Literatur [9] finden sich Angaben über die läuternde Wirkung von Natriumhydrogensulfid ( $\text{NaHS}$ ). So führt nach den Ergebnissen an Tiegelschmelzen eine stufenweise Zugabe bis zu 1,8 kg auf 453 kg Sand bei gleicher Menge Natriumsulfat mit steigender  $\text{NaHS}$ -Menge zu einer starken Abnahme der Blasen im fertigen Glas. Als Ursache für die läuternde Wirkung dieser Substanz dürfte die unter Gasentwicklung ablaufende Reaktion zwischen Sulfid und Sulfat anzusehen sein.

Bei  $\text{NaHS}$  handelt es sich um ein starkes Reduktionsmittel, welches unter Gasentwicklung mit Sulfat reagiert, wodurch es zu einer läuternden Wirkung kommt. Weiterhin kann durch eine teilweise Zerstörung des Sulfates die Gefahr einer verzögerten thermischen Sulfatzersetzung abgeschwächt werden. Technische Großversuche mit dieser Substanz wären daher sehr zu empfehlen.

Andererseits müßte überprüft werden, ob durch andere Reduktionsmittel — wie z. B. Koks — nicht derselbe Effekt erzielt werden kann, da diese Substanz Sulfate in Sulfid überführt, so daß annähernd dieselben Verhältnisse wie bei der Verwendung von  $\text{NaHS}$  vorliegen. Bisherige Versuche an einer Wanne geben zu Hoffnung auf Erfolg Anlaß.

Sowohl bei der thermischen Dissoziation des Sulfates als auch bei der Reaktion zwischen Sulfat im Glas und Wasserdampf in der Ofenatmosphäre kommt es zur Bildung von  $\text{SO}_3$ , wobei diese Blasenbildungsursache durch die Gegenwart von Sauerstoff abgeschwächt wird. Es war daher zweckmäßig, Umstellungen in der Beschaffenheit der Ofenatmosphäre vorzunehmen. So wurde an sämtlichen Brennern der Verbrennungsluft-

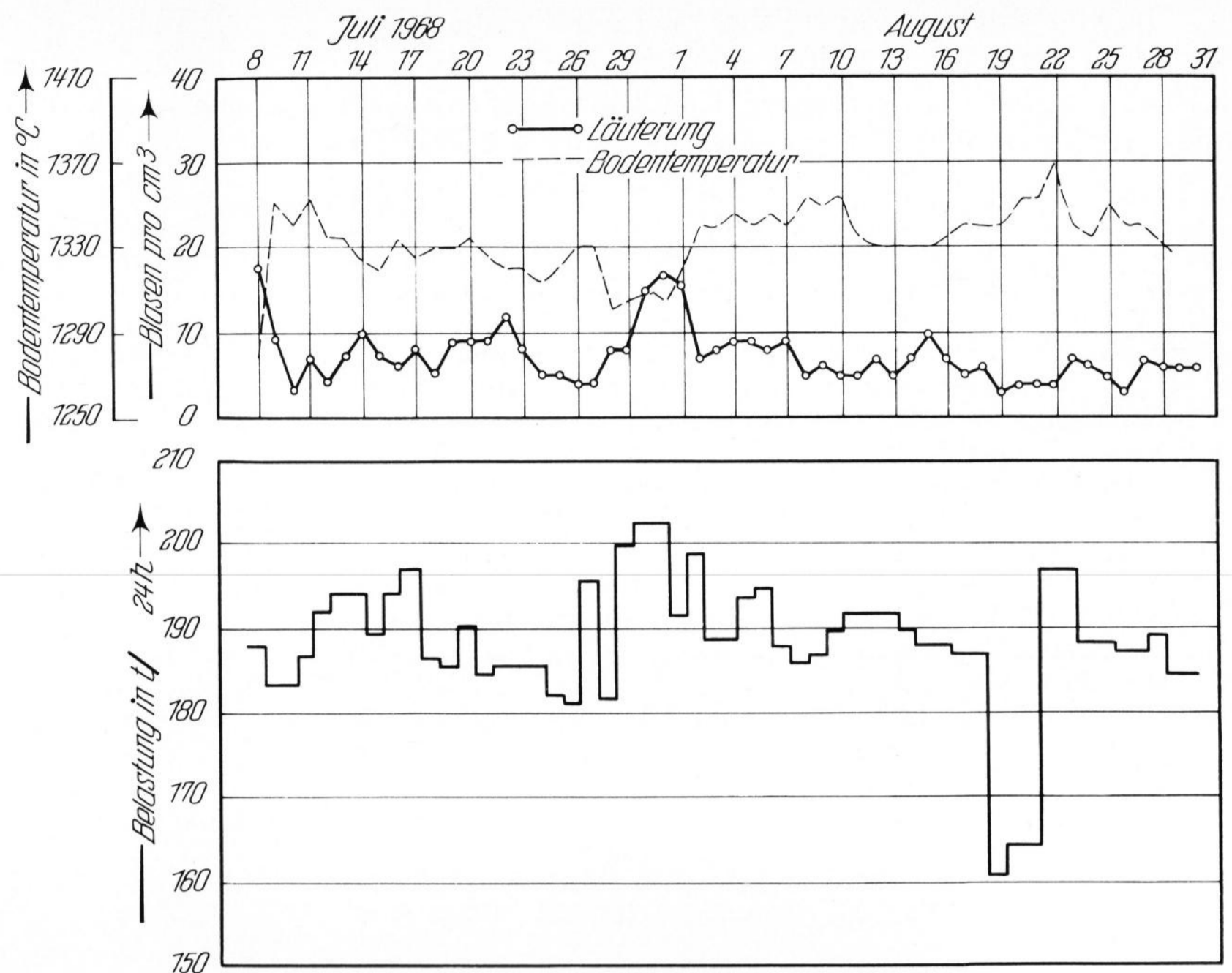


Bild 14. Abhängigkeit der Blasenanzahl und der Bodentemperatur von der Belastung nach Verwendung von Natronlauge.

zusatz erhöht. Lag vor der Umstellung an den Läuterbrennern im Abgas ein solcher von 2,7% vor, so betrug dieser nachher 3,7%. Diese Maßnahme erwies sich aber nicht als erfolgreich.

Es wurde daher die Wasserzugabe zum Gemenge erhöht, um eine geringere Entmischungsneigung und einen verbesserten Imprägnierungseffekt, d. h. stärkere Umhüllung der Sandkörner mit einer Sodalösung, zu erreichen, wodurch ein schmelzbeschleunigender Effekt eintritt. Die Primärschmelzbildung sollte dadurch früher abgeschlossen werden, so daß den Stadien der Restauflösung und Läuterung mehr Zeit zur Verfügung steht. Diese Maßnahme verlief ebenfalls erfolglos. Dasselbe war auch nach dem Übergang auf einen dünneren Einlegeteppich der Fall. Bei diesem Versuch ging man von der Überlegung aus, daß wegen der Versinterung in den Oberflächenpartien ein starkes Verbacken eintritt, so daß der Kohlendioxiddruck im Gemengeinneren erheblich ansteigt und dadurch der Ablauf der Reaktionen gehemmt wird. Die Dünnschichtschmelze sollte diesen Nachteil umgehen.

In einer Veröffentlichung von MANRING und CONROY [10] wird über eine Arbeit berichtet, die sich mit dem Einfluß der Scherben auf das Schmelzen von Natron-Kalk-Gläsern befaßt. Unter anderem wird die Abhängigkeit des Schmelzbildes einer U-Flammenwanne von der Menge der zugegebenen Scherben besprochen. So wurden an der Weißglaswanne versuchsweise der Scherbenzusatz von 400 kg bei 2000 kg Gemenge auf 600 kg erhöht. Es wurde keine Besserung erzielt. Dasselbe war nach einer Scherbenreduzierung auf 300 kg der Fall.

## 5.2. Versuche mit Schmelzbeschleunigern

Man versprach sich nach den bisherigen Mißerfolgen durch eine Zugabe von Schmelzbeschleunigern zum Gemenge, deren Wirkung auf früher einsetzende bzw. vermehrte Schmelzbildung zurückzuführen ist, einen größeren Erfolg. Je eher nämlich das Stadium der Rauh-

schmelze abgeschlossen ist, um so früher kann die Entgasung ihren Anfang nehmen.

Eine Möglichkeit ist nach KRÖGER [11] in der Natur der Alkalikomponenten gegeben. Wird nämlich ein Teil der Soda durch Pottasche ersetzt, so ergeben sich erhebliche Reaktionsbeschleunigungen, die auf eine starke Vermehrung der Schmelzanteile zurückzuführen sind und zwar vor allem auf die Bildung tiefer schmelzender Carbonateutektika. In der Zementindustrie fallen kaliumhaltige Filterstaubmassen an, deren Einsatz sich in einem technischen Versuch sehr gut bewährt hat. So war es möglich, an Grünglaswanen die Glasqualität eindeutig zu verbessern.

Allerdings weist das Material einen Eisengehalt von etwa 0,8% auf, so daß eine Verwendung für die Weißglasproduktion nicht in Frage kommt.

In der Literatur [12] wird über die positiven Ergebnisse des Ersatzes eines Teiles der Soda durch Natronlauge berichtet. Es ist verständlich, daß eine wäßrige Natriumhydroxidlösung die Sandkörner mit einer Ätznatronschicht umhüllt und wegen des damit verbundenen Imprägnierungseffektes eine Beschleunigung bzw. Verlagerung der Silicatbildung nach tieferen Temperaturen hervorruft.

Dieser Versuch wurde an der Weißglaswanne durchgeführt; das Ergebnis sieht positiv aus. Die Stärke des Schaumes nahm wesentlich ab, und das Glas war trotz hohen Belastungen bis heute nahezu blasenfrei. In Bild 14 wird die Abhängigkeit der Läuterung und der Bodentemperatur von der Belastung gezeigt.

Aus Bild 14 ist ersichtlich, daß sich seit der Verwendung von NaOH die Verhältnisse gegenüber früher (siehe Bild 3) eindeutig gebessert haben.

## 6. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Versuch unternommen wurde, den großen Komplex der Schaumbildung und die damit zusammenhängenden Fragen zu besprechen. Zahlreiche Vorschläge für die Verhinderung wurden unterbreitet.

Die Arbeiten können aber keinesfalls als abgeschlossen betrachtet werden, da noch viele Fragen ihrer Klärung bedürfen. So spielen sicherlich andere bisher noch nicht berücksichtigte Faktoren als Ursache der

Schaumbildung eine Rolle. Weitere dieses Problem betreffende Versuche in Verbindung mit betrieblichen Beobachtungen sind daher noch erforderlich.

### 7. Literatur

- [1a] DIETZEL, A. und FLÖRKE, O. W.: Die Wirkung von Sulfat beim Einschmelzvorgang. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 181–185.
- [1b] BUSS, W.: Erhitzungsmikroskopische Untersuchungen von Vorgängen in Glasschmelzen mit und ohne Sulfat. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 167–176.
- [2] 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.]
- [3] SCHOLZE, H. und HANKE, K. P.: Einfluß des Wasserdampfes auf die Blasenbildung sulfathaltiger Glasschmelzen. (Fachauschlußvortrag.) [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 177.]
- [4] KRÖGER, C. und LUMMERZHEIM, D.: Radiologische Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes von Natron-Kalkgläsern unterschiedlichen Schmelzzustandes. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 229–232.
- [5] GÖTZ, J. und VOSÁHLOVÁ, E.: Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes im Glas mit Hilfe der infraroten OH-Banden. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 47 bis 55.
- [6] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Raumgewicht und Blasengehalt schmelzender Sulfatgläser unter dem Einfluß von Temperatur und Ofenatmosphäre. *Glastechn. Ber.* **19** (1941) S. 165–171.
- JEBSEN-MARWEDEL, H.: Die blasenförmige Gasausscheidung sulfathaltiger Glasschmelzen. *Sprechsaal* **75** (1942) S. 120–125. [Ref. *Glastechn. Ber.* **20** (1942) S. 353.]
- [7] MEIER ZU KÖCKER, H.: Einfluß des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze. (Fachauschlußvortrag.) [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 306.]
- [8] KÖPPEN, N.: Noseanbildung bei Schamottesteinchen. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 16–17.
- [9] SNEED, R. B. und MOORE, H.: Sulfides speed flint glass fining. *Ceram. Ind.* **88** (1967) S. 64, 65, 68. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 101.]
- [10] MANRING, W. H. und CONROY, A. R.: Influence of cullet in the melting of soda-lime glasses. *Glass Ind.* **49** (1968) Nr. 4, S. 199–202, Nr. 5, S. 269–270. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 19.]
- [11] KRÖGER, C.: Gemengereaktionen und Glasschmelze. Köln und Opladen: Westdt. Verl. 1956. (Forschungsber. d. Wirtschafts- und Verkehrsmin. Nordrhein-Westf. Nr. 319.) S. 3.
- [12] O. Verf.: How to use caustic soda in glass. *Ceram. Ind.* **85** (1965) S. 60–61. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 386.] (49777)

DK 666.1.031.5:621.365.69:621.3.036.6:66.012.44:666.1.031.74:662.614.2

## Wärmetechnisches und Betriebsverhalten elektrisch beheizter Glasschmelzwannen

Von HEINER STRUBE und MALCOLM C. J. FLEMING, Leigh-on-Sea (England)

(Vortrag auf dem HVG-Kolloquium „Einschmelzen von Gemenge in Glasschmelzwannen“ am 23. Oktober 1968 in Frankfurt (Main))

(Eingegangen am 17. März 1969)

Mit Rücksicht auf die in Europa noch immer hohen Stromkosten überwiegt die Zahl der mit elektrischer Zusatzheizung ausgerüsteten Glasschmelzwannen über die vollelektrisch beheizten Wannen bei weitem. Die elektrische Zusatzheizung dient hauptsächlich der Erhöhung des Durchsatzes und der Verbesserung der Glasqualität. Molybdän-Stabelektroden mit einer Stromleistung bis 3 A/cm<sup>2</sup> haben sich als geeignet erwiesen. In die Berechnung der elektrischen Leistung gehen der spezifische Widerstand der Gläser und die benötigte theoretische Nutzwärme sowie die verlangte zusätzliche Schmelzleistung ein.

Vollelektrische Glasschmelzwannen arbeiten mit Graphitelektroden (System BOREL), Molybdän-Plattenelektroden (System GELL) und mit Molybdän-Stabelektroden (System PENBERTHY). Vor- und Nachteile der einzelnen Systeme werden besprochen.

Der Gesamtwirkungsgrad elektrisch beheizter Wannen erreicht bei Kleinanlagen (2 t/24 h) 36%, bei größeren Anlagen (50 t/24 h) fast 70%. Ihre Wirtschaftlichkeit für die Erschmelzung von Spezialgläsern gilt als gesichert.

Um auch für Behältergläser eine wirtschaftlich arbeitende Anlage zu schaffen, wurde der Mixed-Melter entwickelt. Durch Kombination von Ölbeheizung oberhalb des Gemenges und elektrischer Beheizung des Bades lassen sich spezifische Schmelzleistungen von 4 t/m<sup>2</sup> 24 h erreichen, der spezifische Wärmeverbrauch liegt bei 1200 bis 1300 kcal/kg Glas.

Abschließend wird auf die elektrische Beheizung von Speiservorherden durch Bodenelektroden kombiniert mit Gasheizung und bei Spezialgläsern auf eine Kombination aus elektrischem Heizmantel zur Aufhebung der Wandverluste und Bodenelektroden eingegangen.

Wenige Länder in Europa und Asien liefern Strom an ihre Industrie zu einem Preis, der die elektrische Schmelze von Glas ökonomisch rechtfertigt, wenn nur die reinen Beheizungskosten in Betracht gezogen werden. Dieser Zustand wird schon dadurch verdeutlicht, daß der Wirkungsgrad einer größeren, modernen ölgefeuerten Glasschmelzwanne bei etwa 35% liegt, was durchaus dem Wirkungsgrad eines Kraftwerkes entspricht.

Es ist jedoch in der Praxis, und gerade in Europa, klar geworden, daß eine Anzahl von Faktoren, die außerhalb des Gebietes der Beheizungskosten liegen, die Verwendung von Elektroenergie zur Schmelze von Glas nicht nur rechtfertigen, sondern der Elektroschmelze eine dominierende Stellung unter den verschiedenen Beheizungsarten geben. Diese Faktoren haben dazu

geführt, daß heute beinahe 50 elektrisch beheizte Glasschmelzöfen und etwa 300 elektrische Zusatzbeheizungen nach dem Penberthy-Verfahren in Wannen konventioneller Art in Betrieb sind. Dabei darf bezüglich dieser Wannen ein bedeutender Durchbruch in allernächster Zukunft erwartet werden, da eine Anzahl von Glasherstellern jetzt schon eine Umstellung auf Elektroschmelze in die Investitionsplanung einbezieht, die mit dem Bau von Atomkraftwerken koordiniert wird.

Aus diesem Grunde allein ist es äußerst interessant, verschiedene Aspekte der Elektroschmelze zu belichten und Resultate aus der praktischen Erfahrung mit kontinuierlich arbeitenden Glasschmelzwannen zu ziehen.

### 1. Elektrische Zusatzheizung

Zusatzheizungen mit Leistungen von insgesamt 150000 kW sind in den letzten Jahren von der Penberthy-