

Januar 1950

H V G - Mitteilung Nr. 522

Sintern der Glasrohstoffe als Vorstufe des Glasschmelzens

(Vorträge und Diskussion auf der Mitgliederversammlung der HVG am 23.9.49 in Rüdesheim, vgl. HVG-Mitteilung Nr. 521)

J. L ö f f l e r : Theoretische Grundlagen des Sinterns.

Wenn ich über die Grundlagen des Sinterns von Glasgemenge spreche, so muss ich von Anfang an darauf aufmerksam machen, dass es sich nicht um ein abgeschlossenes Werk handelt, sondern um einen Ausschnitt aus der Entwicklung. Ich werde Ihnen also nicht immer experimentell untermauerte Tatsachen vortragen, sondern oft Probleme, oft auch nur Pläne, Wünsche oder gar Hoffnungen.

Die Absichten, aus denen Glastechniker verschiedenster Art mit der Vorsinterung von Glasgemenge sich befasst haben, waren verschieden: Die einen suchten von den - wie vorher so treffend gesagt worden war - Mammutöfen loszukommen, weil diese zwar ein günstiges Verhältnis von Glasmasse zu feuerfester Wand haben, aber doch höchst ungefüge zu lenken sind und auch weil sie infolge ihrer Größe nicht anpassungsfähig sind. Andere, darunter ich selbst, suchten die Gefahren der Disproportionierung des Gemenges, sei es durch Aussaigern oder sonst irgendwie zu vermeiden. Wieder andere hoffen auf eine Verringerung der angewandten Energie, denn wenn ich meine mit 1400° belastete Schmelzofenfläche verkleinern kann, verringere ich auch automatisch die Wärmeverluste. Noch andere Bearbeiter dieser Frage - darunter wiederum ich selbst - erhoffen von der Sinterung ein besseres "In-die-Hand-bekommen" der chemischen Vorgänge beim Schmelzen und Läutern; denn wenn die Hauptreaktionen zwischen den Glasbestandteilen bereits bei $800 - 900^{\circ}$ vor sich gehen, wird man eine solche Reaktion viel leichter lenken können, als wenn man so ein ahnungsloses Glasgemenge mit einer Temperatur von 1400° überfällt. Im Laufe der Arbeiten über Sinterung haben sich dann noch einige Aussichten auf weitere Vorteile ergeben, z.B. eine grundlegende Vereinfachung der sogenannten chemischen Entfärbung. Diese ist zwar kein Problem allererster Wichtigkeit, aber man hat sie sich doch z.B. während des Krieges sehr viel Geld kosten lassen, indem man Spiegelglas mit Cer-Oxyd entfärbte. Ob noch weitere Vorteile in Aussicht gestellt werden können, weiss ich nicht. Sicher wird man aber damit rechnen müssen, dass sich auch Nachteile ergeben, die man bisher noch nicht voraussehen kann.

Ich möchte zu Beginn die Worte eines Mannes gebrauchen, der seit Jahrzehnten Wegbereiter der wissenschaftlichen Aufbereitung des Glasgemenges war und ist: Gustav K e p p e l e r hat bereits im Jahre 1926 in grundlegenden Patenten (DRP. 484 594, 542 970, 544 924, 548 530, 597 081) das gesamte Problem der Sinterung dargelegt. Der wichtigste Teil der Beschreibung seines Verfahrens lautet:

"Die allgemein übliche Art, Glas herzustellen, besteht darin, daß das lockere Gemenge, das die Rohstoffe möglichst gleichmäßig gemischt enthält, in das auf hoher Temperatur befindliche Schmelzgefäß (Hafen oder Wanne) in verhältnismäßig kleinen Portionen eingetragen wird. Das Temperaturgebiet, das dabei für ein gegebenes Glas Anwendung findet, ist ein verhältnismäßig eng begrenztes. Im Grunde genommen steht die Einschmelztemperatur der Läuterungstemperatur nahe. Sie liegt nur insoweit unter ihr, als das eingelegte Gemenge durch seinen Wärmeverbrauch die Umgebung abkühlt. Im ganzen genommen ist also die Temperatur, der das Gemenge ausgesetzt ist, von vornherein eine sehr hohe. Das führt zu einer Reihe von Mängeln. Durch die plötzliche überaus starke Erhitzung gehen die Reaktionen zwischen den Gemengebestandteilen sehr ungleichmäßig vor sich. An der Aussenseite der frischen Einlage gehen sie stürmisch vonstatten, im Innern bleibt der Gemengekegel kalt. Die leicht flüssigen Verbindungen fließen aus dem Gemenge,

entmischen dies und erschweren die spätere Homogenisierung des zu erschmelzenden Glases. Sie sind alkalireich und fressen besonders stark Hafens- und Wannenwandung an

Der Leitgedanke der vorliegenden Erfindung ist der, die Überführung des Gemenges, in dem Alkalisalze oder ähnliche leicht schmelzbare Stoffe mit Ausnahme der Chloride enthalten sind, in Glas nicht vollkommen von Anfang an bei den für das endgültige Durchschmelzen notwendigen Temperaturen zu vollziehen, sondern ein das Schmelzen nur einleitendes Vorstadium einzuschalten, so zwar, daß diese Einleitung des Schmelzvorganges bei allmählich gesteigerter, aber nicht bis zur Schmelzung unter Glasbildung ausreichender Temperatur schrittweise so vor sich geht, daß das Gemenge sich ziemlich gleichmäßig durch die ganze Masse ändert, wobei eine Bindung der einzelnen Bestandteile eintritt. Es zeigt sich, daß ein so erhitztes Glasgemenge durch die ganze Masse hindurch die bei den durchlaufenen Temperaturen möglichen Umsetzungen gleichmäßig erfährt und die etwa entstehenden Reaktionsgasen nahezu vollkommen entweichen, bevor nach weiterer Temperatursteigerung ein Schmelzen eintritt. Diese Umsetzungen zwischen den Bestandteilen machen sich dadurch kund, daß das Gemenge schwindet und sintert, d.h. sich verdichtet, ähnlich wie eine keramische Masse beim Brand. Während ein Gemenge bei der Schmelzung, wie sie jetzt üblich ist, unruhiges und ungleichmäßiges Schmelzen unter starkem Aufblähen und Aufbrausen zeigt, vollzieht das gleiche Gemenge, im Sinne der vorliegenden Erfindung, den Übergang zur Schmelze ruhig, ohne Aufblähen, ohne dass die Gasentwicklung sichtbar wird, nur unter deutlichem Sintern (Verdichten und Schwinden). Es empfiehlt sich, das Verfahren im wesentlichen als Maßnahme zur Vorbereitung der Schmelze zu verwenden, so daß man es gemäß der vorwiegend auftretenden Erscheinung am besten als Vorsintern bezeichnen dürfte.

Die grundsätzliche Art der Ausführung des Verfahrens ergibt sich aus dem Vorstehenden ohne weiteres. Das gut gemischte Gemenge wird langsam so weit erhitzt, bis eine vollkommene Durchsinterung eingetreten ist. Diese Erhitzung geschieht am besten im Gegenstrom von Gut und Wärme, z.B. in der Weise, daß das Gemenge auf einem Förderband oder Wagen in einem Kanal den Heizgasen entgegengeführt wird. Das auf diese Weise vorgesinterte Gemenge wird am besten noch im heißen Zustand dem Schmelzraum zugeführt.

Um die Vorsinterung zu beschleunigen, wird das Gemenge mit Vorteil durch Schlagen oder Pressen verdichtet. Am besten ist es, die Verdichtung in verhältnismäßig kleinen Posten so stark zu wählen, daß die gepreßten Teile Zusammenhalt bekommen, also Formlinge oder Preßlinge herzustellen.

Die Brikettierung des Gemenges ist schon häufiger vorgeschlagen, aber immer nur im Hinblick auf die unmittelbare Beschickung des Schmelzraumes mit den Briketts. Man wollte dabei vor allem eine kontinuierliche Beschickung für die Wanne ohne Gefahr des Staubens erreichen. Für das vorliegende Verfahren werden diese Vorteile ebenfalls erreicht, aber die Brikettierung ist nur Mittel, den Hauptteil des Verfahrens, das Vorsintern, zu fördern. Infolge der Brikettierung kann die Oberfläche, die sich der Wärmezufuhr zum Gemenge darbietet, größer gemacht werden als beim geschlossenen Haufen. Natürlich dürfen die Briketts nicht in dichten lückenlosen Haufen erhitzt werden. Ebenso erfolgt die Durchwärmung der Briketts rascher. Vor allem aber ist die Berührung der Einzelteilchen viel stärker und infolgedessen der Verlauf der Reaktion im festen Zustande viel rascher. Kurzum der Vorgang des Vorsinterns wird unter sonst gleichen Verhältnissen wesentlich beschleunigt.

Im allgemeinen läßt sich das Gemenge bei verhältnismäßig geringen Drücken zu ausreichend haltbaren Stücken zusammenpressen. Oft kann dies durch schwache gleichmäßige Anfeuchtung erleichtert werden. In Fällen, wo organi-

sche Bestandteile zum Zwecke der Reduktion dem Gemenge zugefügt werden, kann dieser Zusatz in der Form von Pech, Teer, Öl und ähnlichen Stoffen gemacht werden, die dann die Brikettierung erleichtern.

Was die Erhitzung betrifft, so kann diese in Oefen jeder Art geschehen. Am besten wählt man Tunnelöfen oder kanalartige Oefen, die entweder direkt oder indirekt beheizt werden. Nun ist aber zu beachten, dass die Wärmewirtschaft der Glasschmelzöfen sehr im argen liegt. Nur 12 - 15 % der aufgewandten Wärme werden für den eigentlichen Schmelzvorgang ausgenutzt. Daher kommt es auch, dass eine grosse Menge Abwärme bei jedem Glasschmelzofen zur Verfügung steht.

Das vorliegende Verfahren, das Glasschmelzen durch den Vorsinterungsgang einzuleiten, gibt nun die Möglichkeit, in wirtschaftlicher Weise die Abhitze der Glasschmelzöfen zu verwerten. So besteht z.B. der Weg, dass man zwischen Schornstein und Rekuperator oder Regenerator einen Kanal einschaltet, durch den das brikettierte Gemenge zum Zwecke des Vorsinterns geführt wird."

In einer späteren Patentschrift hat K e p p e l e r einige Verbesserungsvorschläge gemacht. Er empfahl, Feinstkieselsäure zu verwenden, so dass weitgehende Reaktion beim Sintern eintritt, dabei die Temperatur rasch zu steigern und das Geschmolzene auf einer schiefen Ebene abfliessen zu lassen. Er sagt von dieser Kombination:

"Diese Arbeitsweise gibt gegenüber anderen Verfahren eine erhebliche Beschleunigung und besondere Vollkommenheit der Homogenisierung. Im Gegensatz zu früheren Annahmen hat sich gezeigt, dass der Sinterprozess in seiner ursprünglichen Form im wesentlichen nur die Karbonate zur Umsetzung bringt, während schwer zersetzliche oder verdampfende Salze wie Sulfate oder Chloride unverändert im Sintergut erhalten bleiben. Erst die plötzliche Temperatursteigerung, die das Sintergut erfährt, führt nun zu einer nachträglichen, aber beschränkten und sogar durch die Menge der Zusätze regelbaren Gasentwicklung. Durch die scharfe Trennung der beiden Arbeitsperioden, der Sinterung und der Schmelzung wird die die Läuterung vorbereitende Gasentwicklung ganz besonders wirksam und durch die Zusammenfassung der oben erwähnten Einzelmassnahmen entsteht ein Gesamtverfahren, das gestattet, den Schmelzvorgang nach Geschwindigkeit, Homogenisierungsgrad und Wirtschaftlichkeit erfolgreich zu verbessern." Soweit K e p p e l e r vor 19 Jahren.

Nach dem eben Gesagten brauchte man eigentlich nicht mehr eine Definition dessen zu geben, was Sintern ist. Doch möchte ich, um den weiteren Autoren, die darüber gearbeitet haben, gerecht zu werden, die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet erwähnen und damit gleich eine genaue Definition geben.

Wenn man ein feinkörniges Pulver einer kristallisierten Substanz erhitzt, so tritt nach den Feststellungen von H ü t t i g bei einer Temperatur, die etwa der Hälfte des Schmelzpunktes in absolutem Mass entspricht, eine deutliche Vergrösserung der Einzelkörner ein, im wesentlichen unter Einfluss der Oberflächenkräfte, während das Kristallgitter selbst eine maximale Stabilität hat. Bei weiterer Steigerung bis etwa zu einer Höhe von 80 % des Schmelzpunktes beginnt das Gitter beweglich und chemisch aktiv zu werden. Bei diesen Temperaturen finden dann jene Reaktionen im festen Zustand statt, die besonders von H e d v a l l und seinen Mitarbeitern studiert worden sind. Bei solchen Reaktionen, bei denen eine den Umsatz vermittelnde, flüssige Phase bestimmt nicht vorgelegen haben kann, fand H e d v a l l Beeinflussungen durch Temperatur, Kristallumwandlungen, Jonendeformation, Fremd Beimengungen im Kristallgitter, elektrische Potentiale und Bestrahlungen. Unter den Fremd beimengungen waren auch Gase wirksam, und zwar auf eine Weise, wie man sie von der klassischen Chemie aus nie erwartet hätte, z.B. ergab sich bei der Reaktion zwischen Kaliumoxyd und Quarz eine positive Beeinflussung durch Sauerstoff, eine negative durch Schwefelsäureanhydrid. Ich erwähne dies besonders, um darauf aufmerksam zu machen, dass auf diesem Ge-

biet mit Überraschungen gerechnet werden muß. Ich muß es mir versagen, weitere Einzelheiten dieser Arbeiten zu bringen, so wichtig sie sind oder werden können. Wenn man also im wissenschaftlichen Sinn unter Sinterung eine Reaktion zwischen Stoffen im festen Zustand versteht, bei denen keine flüssige Phase auftritt, die aber als äußeres Zeichen der Reaktion meist eine starke Raumverminderung zeigt, so kann diese für den technischen Gebrauch etwas weiter gefaßt werden. Ich möchte also unter Sinterung eine chemische Reaktion im festen Zustand ohne merkliche oder wesentliche Schmelzung verstehen. Diese Abweichung ist für unseren Gebrauch nötig, weil bei den für die Glastechnik interessierenden Reaktionen die untere Grenze für das Auftreten der flüssigen Phasen bei sehr verschiedenen Temperaturen liegt und auch weil das Auftreten geringer Mengen von Geschmolzenem dem Zweck des Sinterns von Glasgemenge nicht abträglich, sondern eher förderlich ist.

Die Einzelreaktionen zwischen den verschiedenen Komponenten der Gläser sind z.T. mit großer Genauigkeit untersucht, meist mit dem Ziel, den Beginn und Fortgang der Verbindungsbildung festzustellen. Welche Reaktionsprodukte dabei entstehen, wurde in den meisten Fällen nicht kontrolliert, obgleich gerade das von größter Wichtigkeit sein kann. Nun ist wohl für die Planung einer technischen Anlage ausreichend, wenn man weiß, daß z.B. Soda mit Sand bei 600° in merklicher Geschwindigkeit zu reagieren beginnt und nach einer Erhitzung von einigen Stunden auf 900° etwa 60% des Sandes aufgeschlossen werden kann. Für das eben aufgestellte Postulat, daß die Gesamt-Reaktion bei $800-900^{\circ}$ leichter zu kontrollieren sein soll als die Schmelze bei 1400° , reicht dieses Wissen nicht aus. Man wird also noch in Erfahrung bringen müssen, wieviel Natriumortosilikat, Metasilikat, Kalziumsilikat, verglastes Silikat und welcher Zusammensetzung, wieviel gebundenes Wasser, Restkarbonat, nicht umgesetzter Kalk, Dolomit und Quarz noch vorhanden ist, und diese Zahlen werden natürlich bei jeder Korngröße verschieden sein. Aus einem so präzisierten Wissen wird man aber das gesamte Verhalten des Glases bei der Weiterschmelze und Läuterung vorhersagen können.

Im einzelnen ist bekannt: K r a u s e und W e y l fanden für Bariumsilikatgläser den ersten Reaktionsbeginn bei 360° , K i t a i g o r o d s k i in Kalk-Natrongläsern bei 600° . Bei 662° besetzten sich die Quarzkörner mit Reaktionsprodukten. T u r n e r beobachtete die erste Umsetzung zwischen Quarz und Kalk bei 610° , zwischen Soda und Sand bei 390° . Im übrigen gab er eine genaue Beschreibung der für das Glasgemenge in Frage kommenden Reaktionen, wie es kürzlich auch K r ö g e r tat. Auch Turner fand, daß die Soda ausreagiert hatte unter Bildung einer Reaktionszone um einen Kern von unverändertem Quarz. Aus welchen Silikaten dieser Kern besteht, ließ er offen. J o f f e fand eine kräftige Förderung der Umsetzungen zwischen Sand, Kalk und Soda durch Wasserdampf. In meinen eigenen Untersuchungen konnte ich diesen Befund nicht bestätigen. Ich vermute daher, daß es sich mehr um den Einfluß einer strömenden gegenüber einer ruhenden Atmosphäre gehandelt haben wird. Meine eigenen Versuche haben ergeben, daß sich Soda mit Sand und Kalk bei 800° mit eben technisch verwertbarer Geschwindigkeit umsetzt. An der Oberfläche, wo das entstehende Kohlendioxyd leicht entweichen kann, setzen sich in zwei Stunden 40% der Soda um, in einer Schicht von 5 cm Tiefe, wo die Kohlensäure nicht fortzudiffundieren konnte, im gleichen Versuch nur 9%. Bei 900° , d.h. 50° über dem Schmelzpunkt der Soda, werden in der gleichen Zeit von oben bis unten gleichmäßig 93-97% der Soda umgesetzt. Wenn man einige Prozente eines Reaktionsvermittlers, wie Salpeter, Sulfat oder dgl., dem Gemenge zusetzt, erhöht sich der Umsatz bei 800° ebenfalls auf 93% und die tieferen Schichten nehmen auch in gleicher Höhe daran teil. Steigert man aber die Temperatur nur wenige Grade über 900° , so setzt ein starkes Aufblähen ein, die obere Grenze für das Sintern ist dann überschritten. Ob ein solches Aufblähen für den Ablauf der gesamten Reaktion von Vorteil ist, bezweifle ich, da im allgemeinen Prozesse, die eine zähe Schmelze ergeben, wenig erfreulich sind. Sie lassen meist weder Gase nach oben entweichen

noch die Wärme nach unten eindringen. Ich habe nach einer allerdings sehr rohen Analysenmethode gefunden, daß bei einer Erhitzung von Glassand normaler Korngrösse mit Kalk und Soda zwei Stunden auf 900° etwa ein Drittel des Quarzes aufgeschlossen werden kann, bei doppelt so langem Erhitzen auf gleiche Temperatur die Hälfte, bis zu drei Vierteln. Wenn es gelingt, die genannten Ergebnisse von Laborversuchen im technischen Maßstab zu erreichen, ohne allzuviel Energieaufwand, müsste die eigentliche Schmelze mit einem weit geringeren Aufwand an Ofengrösse und Kalorien durchzuführen sein.

Die Grundlagen für die technische Durchführung der Vorsinterung sind zwar leicht zu bedenken, müssen aber um so sorgfältiger erarbeitet werden. Da bei den Sinterreaktionen die Teilchen nicht so leicht zueinander kommen wie beim Schmelzen, muss der Aufbereitung der Mischung grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Man sagt: "Gut gemischt, halb geschmolzen." Beim Sintern muss man aber sagen: "Ohne gute Mischung Sintern unmöglich." M. Pirani hat in einem kürzlich an die HVG gerichteten Exposé über seine Ansichten zur Sinterung sogar vorgeschlagen, das gesamte Gemenge auf einer Kugelmühle zu mahlen. Ich bin zwar der Ansicht, dass das nicht nötig sein wird, aber doch werden systematische Versuche über das Reagieren der verschiedenen Stoffe in verschiedenen Korngrössen nötig sein, um das beste herauszuholen und gegen Überraschungen geschützt zu sein. Mit möglichst richtiger Korngrösse und guter Mischung ist aber noch nicht alles getan, was von der Aufbereitung erwartet werden muss. Dass hier die Gemengebrikettierung ein besonders gutes Anwendungsgebiet hätte, betonte schon Keppeler, denn nicht nur durch Mischung, sondern auch durch Pressung kommen die Teilchen besser zueinander. Aber die Gemengebriketts dürfen nicht beliebig gross sein und müssen eine bestimmte Form haben. Das aus der Sinteraktion frei werdende CO_2 muss entweichen können. Der Abscheidungsdruck dürfte kaum eine Atmosphäre betragen, das CO_2 geht also fort wie verdunstetes Wasser, in tieferen Schichten also weit schwerer als an der Oberfläche. Vielleicht wird das durch Zusatz von Reaktionsbeschleunigern wie Sulfat oder Salpeter anders, weil hier eine kleine Menge flüssiger Phase gebildet wird und damit schneller als über Platzwechsel oder Dampfphase die Reaktion ablaufen kann. Wie stark solche Zusätze wirken können, habe ich bereits mitgeteilt. Den Vorschlag von Pirani, schwer schmelzende Stoffe wie Sillimanit zuzusetzen, um die Mischungen locker zu halten und damit die Verdunstung des CO_2 zu ermöglichen, möchte ich hier erwähnen. Zustimmen kann ich ihm nicht, denn was wir bei der Sinterreaktion durch diesen Zusatz gewinnen, verlieren wir durch die schwierige Auflösung in der Hauptschmelze wieder. Eher würde der Zusatz von stark schrumpfenden Stoffen, wie z.B. Hydroxyden, die beim Sintern Hohlräume oder Poren geben, zu empfehlen sein. Ein noch wichtigeres Problem als die Wegführung der freiwerdenden Gase stellt die Zuführung der Wärme dar, wobei besonders stört, dass man die Temperatur von 900° möglichst nicht überschreiten soll. Um Ihnen eine Vorstellung zu geben, wie schlecht ein lose liegendes Gemenge die Wärme leitet, habe ich ein Gefäss vom Durchmesser 10 cm in einen allseitig auf 850° geheizten Ofen getan und musste 110 Minuten warten, bis eine Temperatur von 800° bis zum thermischen Mittelpunkt vorgedrungen war. Man wird also besondere Vorkehrungen zu treffen haben, um die Wärme in das Innere des Gemenges hereinzubekommen.

Von grösstem Interesse für uns Glastechniker ist es natürlich, den Ablauf der Schmelze aus gesintertem Gemenge mit der aus rohem zu vergleichen, und zwar sowohl thermisch als auch chemisch. Wenn man sich vorstellt, daß der Gemengesinter mit einer Temperatur von etwa 800° in den Schmelzofen kommt und bereits die Hälfte des Quarzes aufgeschlossen ist, wird man einsehen, daß ein solcher Gemengehaufen höchstens ein Drittel der Zeit zum Niederschmelzen benötigt als unbehandeltes Gemenge. In Laborschmelzen wurde ein solches Verhältnis erreicht. Bei Grossschmelzen dürfte es eher noch günstiger sein. Die dabei auftretende Energieersparnis ist für den Betriebswirtschaftler wichtig, für die Glasherstellung ist aber der chemische Ablauf der Schmelze aus Sintergemenge von ungleich grösserer Bedeutung. Da der Sinter etwa 95% der Kohlensäure und wahr-

scheinlich durch das langsame Trocknen das Wasser in viel höherem Maße abgegeben hat, kamman den Vergleich dahin zusammenfassen, daß zwar grobchemisch die beiden dasselbe Glas liefern, daß aber in den feinen Verunreinigungen sich gewaltige Unterschiede ergeben können und tatsächlich ergeben. Sprechen wir nur vom Gehalt des Glases an Wasserdampf. Es ist bekannt, daß er die Glasschmelze in bestimmter Menge günstig beeinflusst, einmal infolge der besseren Haftung der Sodal Körner am feuchten Sandkorn nach J e b s e n - M a r w e d e l . Auf diese Wirkung braucht man nicht zu verzichten, denn man wird das Sintergemenge ebenfalls feucht mischen. Zum anderen ist es unbestreitbar, daß die im Gemenge vorhandene Feuchtigkeit sich beim bisherigen Verfahren zu einem nicht unerheblichen Teil in die Schmelze hinüberrettet, wahrscheinlich durch Bindung an basische Silikate. In der Schmelze vermag der Wasserdampf die Läuterung weitgehend zu beeinflussen, sowohl in günstiger als auch in ungünstiger Weise. Gläser mit einem Gehalt an Kieselsäure von weniger als 75 %, also Tafel-, Spiegel- und Tropfspeisergläser, können durch Sulfat allein nicht gut geläutert werden. Mit Wasserdampf zusammen, d.h. aus feuchtem Gemenge geschmolzen dagegen geht die Läuterung glatt vonstatten. Das wäre die günstige Seite der Wasserdampfwirkung. Daß dieselbe Schmelze empfindlicher gegen Wiedererhitzen oder Auflösung von feuerfester Wand wird, ist die ungünstige Seite. Im vorgesinterten Gemenge wird nun der Wasserdampf ganz oder fast ganz fehlen, weil das Sintergut allmählich erhitzt werden muß. Dabei geht erst das Wasser und dann die Kohlensäure fort, während beim Schmelzen aus Gemenge der von innen ausströmende Wasserdampf eine Schicht bereits gebildeter basischer Silikate durchströmt, wo er festgehalten wird und dann in der Läuterperiode zur Wirkung kommt. Man wird also lernen müssen, entweder die Gemengeschmelze aus Sinter ohne Wasserdampf zu läutern, was als durchaus möglich erscheint, oder man muß Stoffe zusetzen, die den Wasserdampf über die Sinterperiode hinwegretten. Man könnte auch daran denken, während des Sinterns Wasserdampf aufzublasen; aber eine solche Arbeitsweise würde kaum helfen, die Gemengereaktion leichter in die Hand zu bekommen. Im übrigen hat sich aus Versuchen anderer Art ergeben, daß entgegen allen Erwartungen im Gemengesinter noch kleine Mengen Wasserdampf vorhanden sind, woraus man sieht, wie stark die Neigung der basischen Silikate ist, Wasser festzuhalten. Die im Vortrag erwähnte Wirkung des Kochsalzes hat sich durch weitere Versuche als zumindest problematisch erwiesen und kann daher erst nach weiterer sorgfältiger Prüfung empfohlen werden. Das Fehlen des Wasserdampfes in der Schmelze aus Gemengesinter bringt noch eine erwünschte Eigenschaft mit sich. Bei Entfärbungsversuchen mit Zusatz von Hydraten konnte ich beobachten, daß besonders im letzten Läuterstadium der für die Entfärbung notwendige Sauerstoff entweicht. Im Schmelzen ohne Hydrate geht die Läuterung zwar schwerer vonstatten, aber der Sauerstoff bleibt im Glase. Dasselbe tritt ein bei Schmelze aus Gemengesinter bzw. aus Rohgemenge. In einer Schmelze aus Sintergut bleibt fast das gesamte Eisen auch ohne Zusatz von Oxydationsmitteln in der gelben schwachfärbenden Oxydationsstufe, während es in einer Schmelze aus feuchtem Rohgemenge ebenso weitgehend in die blaue, dunkle Form übergeht. Außer dem Wegführen des Sauerstoffs durch den Wasserdampf könnte bei diesem Effekt noch mitsprechen, daß das färbende Eisen im schmelzenden Rohgemenge vielleicht bei hoher, im Gemengesinter aber bei niedriger Temperatur aufgeschlossen wird und somit einmal große, einmal geringe Neigung zur Sauerstoffabgabe hat. Jedenfalls zeigt das Eisen in der Schmelze aus Gemengesinter kaum eine Neigung, in die blaue, schwer entfärbbare Stufe überzugehen, und damit würde das gesamte Problem der Entfärbung der Hohlgläser ungeheuer vereinfacht und auch die Entfärbung der Tafelgläser wäre kein Problem mehr.

Zum Schluß wäre noch die Frage zu erörtern, ob nicht durch die andere Schmelzart wichtige Eigenschaften des Glases verändert werden können. Der im normalen Glase enthaltene Wasserdampf wird sicherlich Änderungen der Viskosi-

tät und der Oberflächenspannung gegenüber einem davon freien hervorrufen, so dass sich die Verarbeitungseigenschaften vielleicht ändern werden. Der viel grössere Anteil an dreiwertigem Eisen im Sinterglas wird sicherlich eine viel bessere Durchstrahlung der tieferen Schichten dieser Glasschmelze mit sich bringen, was zumeist als Vorteil wirken wird. Ausser dem Farbstich im Sichtbaren wird auch die Durchlässigkeit im Ultraroten steigen, im Ultravioletten fallen, was für manche Zwecke von Bedeutung sein könnte.

Wieweit sich der Ofenbau dem veränderten Schmelzen anzupassen hätte, z.B. durch Einbau von Einlegekanalen, damit der Sinter nicht in der Schmelze versinkt, wieweit er Vorteile aus dem Sinterverfahren ziehen können, muss ich einem Berufeneren zur Behandlung überlassen.

K. M e y e r : Die Technik des Sinterns und ihre Anwendungsmöglichkeit auf die Vorbereitung des Glasgemenges.

Die Ausführungen verfolgen den Zweck, einen Überblick zu geben über das in der Hüttenindustrie unter dem Namen der Saugzugsinterung bekanntgewordene Verfahren.

Die mannigfache Anwendungsmöglichkeit dieser Arbeitsweise auch ausserhalb der eigentlichen Schwerindustrie liess schon lange die Absicht reifen, ihre Verwendbarkeit auch auf die Vorbereitung von Glasgemengen zu prüfen. Dabei stellte sich bald heraus, dass unabhängig von den später noch auftretenden Unbekannten die Technik des Sinterns einige weitere Schwierigkeiten bot.

Trotz dieser Schwierigkeiten haben wir auf Anregung der HVG die Gelegenheit wahrgenommen, an dieser Stelle (Tagung im Jagdschloss Niederwald) die Arbeitsweise der Saugzugsinterung zu erläutern.

1. Historische Entwicklung.

Das Saugzug-Sinterverfahren wurde entwickelt als Vorbereitungsstufe auf die Verhüttung sowohl von eisen- als auch buntmetallhaltigen Erzen. Sein Zweck bestand darin, Feinerze stückig zu machen bzw. sulfidische in die oxydische Form zu überführen. Das Verfahren wurde kurz nach der Jahrhundertwende zuerst in Deutschland, kurze Zeit darauf in Amerika selbständig entwickelt. Eine Einigung zwischen den europäischen und amerikanischen Interessenten ermöglichte den Austausch der beiden entwickelten Maschinensysteme.

Welche Bedeutung die Sinterung heute beispielsweise in der Eisenindustrie erlangt hat, geht aus der Tatsache hervor, dass in USA 1948 über 30 Millionen t Feinerze nach dem Verfahren der Saugzugsinterung für den Hochofen stückig gemacht wurden. In Deutschland betragen die Mengen 1944 etwa 18 - 20 Millionen Tonnen.

2. Erläuterung des Begriffes und der Arbeitsweise des Verfahrens.

Unter Sintern wird bei diesem Verfahren das durch plötzliches Erhitzen in sehr kurzer Zeit hervorgerufene Zusammenbacken feinkörniger Rohstoffe verstanden, wobei, meist kurzfristig, teilweises Schmelzen derselben - je nach Temperatur und chemischer Zusammensetzung - zu beobachten ist.

Die Arbeitsweise ist am besten an dem Prinzip der brennenden Tabakspfeife zu erläutern. Die von oben kommende kalte Luft bringt den erforderlichen Sauerstoff an die glühende Schicht und verbrennt dort einen Teil des Tabaks (bzw. Brennstoffes). Durch das ständige Saugen unterhalb der verbrennenden Schicht streicht die Verbrennungsluft durch die unterhalb des Feuers liegenden unverbrannten Schichten und gibt dort den grössten Teil der erzeugten Wärme wieder ab. Die Verbrennungszone wandert also in einer Ebene von oben nach unten. Die Geschwindigkeit ist abhängig von der Menge der durch einen bestimmten Querschnitt strömenden Luft in einer bestimmten Zeit.

Das zu sinternde Gut, ausschliesslich fein- bis mehlförmiger Rohstoffe, wurde bisher mit festen, mageren Brennstoffen gemischt (zweckmässig Koksgrus) und durch vorsichtige Wasserzugabe in lockere Krümel verwandelt, welche auf einen Rost gebracht werden, der mit einer Saugvorrichtung möglichst gasdicht verbunden ist.

Eine über die Oberfläche streichende Zündflamme erhitzt den Brennstoff in den Krümeln so stark, dass dieser sich entzündet. Die gleichzeitig einsetzende Saugung erhält den eingeleiteten Brennprozess aufrecht. Durch die intensive Verbrennung der Kohle innerhalb der Beschickung werden örtlich sehr hohe Temperaturen erreicht. Je nach Gasdurchlässigkeit derselben, Stärke des Saugzuges sowie Menge des zugesetzten Brennstoffes ist dieser nach einer bestimmten Zeit verbrannt und hat seine Verbrennungswärme weitgehend an die zu sinternde Beschickung abgegeben.

3. Verwendete Apparaturen.

Den verschiedenen Verwendungszwecken sowie den zu verarbeitenden Mengen wurden die Sintermaschinen angepaßt. Allen gemeinsam ist der Saugrost und die Verbrennungsrichtung von oben nach unten. Die Saugzugsinterung wird heute angewandt in verschiedenen Maschinentypen:

- a) auf einer örtlich feststehenden, um eine Achse kippbare Pflanne,
- b) auf einer beweglichen Pflanne,
- c) auf einem kontinuierlich sich drehenden, ringförmigen Sinterrost und
- d) auf den bekannten geraden Sinterbändern in Form des endlosen Rostes.

Wenn grosse Mengen über 500 t täglich zu verarbeiten sind, bedient man sich zweckmässig der letztgenannten Vorrichtung, für kleinere Mengen genügen die runden Sinterapparate bzw. die Pfannen.

4. Die bisherigen Arbeitsgebiete.

Die meisten Apparate wurden für die Verarbeitung von eisenhaltigen Erzen gebaut, allein von der Lurgi etwa 115 Apparate mit rd. 4000 m² Saugfläche. Für die Sinterröstung von Zinkblende und Bleiglanz sind ca. 100 Anlagen mit 1600 m² Saugfläche installiert worden. In den letzten Jahren wurde dieses System auch für die Herstellung hydraulischer Bindemittel, z. B. Portland- und Tonerdezement, herangezogen. Außerdem läßt sich nach diesem Verfahren aus Industrieabfällen Leichtbaustoff gewinnen. Unter Berücksichtigung besonderer Bedingungen gelingt es auch, Bauxite und Phosphate aufzuschließen. In jüngster Zeit trat als neues Arbeitsgebiet die Industrie hochfeuerfester Stoffe hinzu.

5. Anwendungsmöglichkeit des Sinterverfahrens in der Glashütten-Industrie.

Schon bei der Entwicklung der Aufschlussverfahren, d.h. beim Arbeiten mit Alkalien, wurde beobachtet, dass die Technik des Sinterns umgestellt werden musste. Diese Forderung erhebt sich besonders bei der Sinterung von Glasrohstoffen. Als erschwerendes Moment traten die hohen Anforderungen hinzu, welche an die physikalische, vor allem aber an die chemische Beschaffenheit des in die Schmelzöfen einzusetzenden Gutes gestellt werden.

Durch die Verbrennung fester Brennstoffe in der zu sinternden Beschickung wird der Ascheanteil zum größten Teil im Sintergut, d.h. im Gemenge, zurückbleiben. Dessen Zusammensetzung ändert sich also nach Maßgabe der Schlackenanalyse und -menge. Dies wäre so lange von untergeordneter Bedeutung, als die Schlackenkomponente keine den Glasgewinnungsprozess störenden Bestandteile enthielte. In den in der Industrie üblichen Brennstoffen, vor allem Koks, wird immer ein gewisser Anteil von Eisen bleiben,

der, sobald die verfahrensmässig zulässige Grenze überschritten ist, die Farbe des Produktes beeinflusst. Es ist aber eine Reihe von asche- und eisenarmen Brennstoffen bekannt, die ohne weiteres für diesen Zweck herangezogen werden können.

Ein weiterer Nachteil der Vermischung des festen Brennstoffes mit dem zu sinternden Glasgemenge besteht in der Gefahr, dass derselbe nicht restlos verbrennt, in den Schmelzofen gelangt und dort Färbung des Glases verursachen kann.

Es ist aber möglich und schon durchgeführt, als Energiequelle nicht festen Brennstoff, sondern gasförmigen zu nehmen. Durch die verhältnismässig geringe Schicht und die besondere Krümelung ist die Gefahr des Zusammenlaufens der Mischung nicht sehr gross. Als gasförmige Brennstoffe lassen sich die Abgase der Schmelzwanne, unter Umständen besonders aufgeheizt, wahrscheinlich einsetzen. Endgültiges über die Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens kann jetzt noch nicht gesagt werden, da bisher nur der erste Teil, nämlich die Sinterung geprüft wurde, aber der zweite wichtigste, die Schmelzung des Sinterproduktes noch nicht durchgeführt ist.

W. G i e g e r i c h : Diskussionsbeitrag zum Thema "Sintern".

Die Glashütte Heilbronn brikettiert ihr Gemenge für grünes Flaschenglas seit etwa 12 Jahren; über die Brikettierung selbst hat der Erbauer der Anlage, Herr Direktor Dr. N ä b e , in früheren Jahren des öfteren berichtet. Es lag daher nahe, dass auch dort schon frühzeitig Versuche unternommen wurden, das brikettierte Gemenge zu sintern. Die Ergebnisse dieser zunächst nur informativen Versuche, die noch keinen Anspruch auf Vollständigkeit haben, sind kurz folgende:

Beim Erwärmen von Gemengebriketts bis etwa 800° Temperatur in einem kleinen gasbeheizten Glühofen zeigte sich, dass die Erhitzung im Innern ausserordentlich langsam vonstatten geht. So wurde bei stetig in 4 Stunden auf 800° steigender Ofentemperatur nur eine Kerntemperatur von 600° bei 35 mm starken und von 300° bei 80 mm starken Gemengebriketts beobachtet. Das Gemenge weist, wie Messungen der Technischen Hochschule Stuttgart bestätigen, eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit auf. Die Wärmeleitfähigkeit unseres Gemenges liegt bei 20° Temperatur in der Grössenordnung von $0,22 \text{ kcal/m h}^{\circ}\text{C}$, entspricht also etwa den Werten von Isolierstoffen. Die obigen Temperaturmessungen zeigen aber auch, wie ausserordentlich stark der Einfluss der Brikettstärke auf die Geschwindigkeit der Durchwärmung ist. Aus diesen Temperatur- und Wärmeleitfähigkeitsuntersuchungen für brikettiertes Gemenge können wir uns ein Bild über die thermischen Verhältnisse bei der Erhitzung von Gemenge über die thermischen Verhältnisse bei der Erhitzung von Gemenge in der Wanne machen. Die rechnerischen Ableitungen, auf deren Einzelheiten hier verzichtet sei, ergeben folgendes: Die reinen Aufheizzeiten bis auf 1200° Temperatur verkürzen sich bei Verwendung von vorgesintertem Gemenge mit 800° und Brikettstärken von 35 - 100 mm um etwa 30 - 38 %. Das würde anteilig an der Gesamtzeit zum Schmelzen, Läutern und Abstehen eine beachtliche Zeitersparnis bedeuten.

In schmelztechnischer Hinsicht wurden viele Versuche angestellt, um die Einschmelzgeschwindigkeiten von kalten und gesinterten Briketts zu vergleichen. Alle diese Versuche zeigten fast übereinstimmend, dass die Rauhschmelze mit gesinterten Briketts eine etwa 33 % kürzere Zeit erfordert als diejenige von kalten Briketts. Die Beobachtung von abschmelzenden, gesinterten Gemengebriketts und von kalt eingetragenen Briketts lässt erkennen, dass schon beim Sintern eine Festigung der Oberfläche durch leichte Verglasung eintritt; wir fanden z.B. bei einem Versuch nach dem Sintern in der Oberflächenschicht nur noch 15 % Glühverlust, während der Kern fast unverändert den Sollwert des Gemenges von 18,2 % aufwies. Das verwendete Gemenge ergibt nach den Messungen in einem

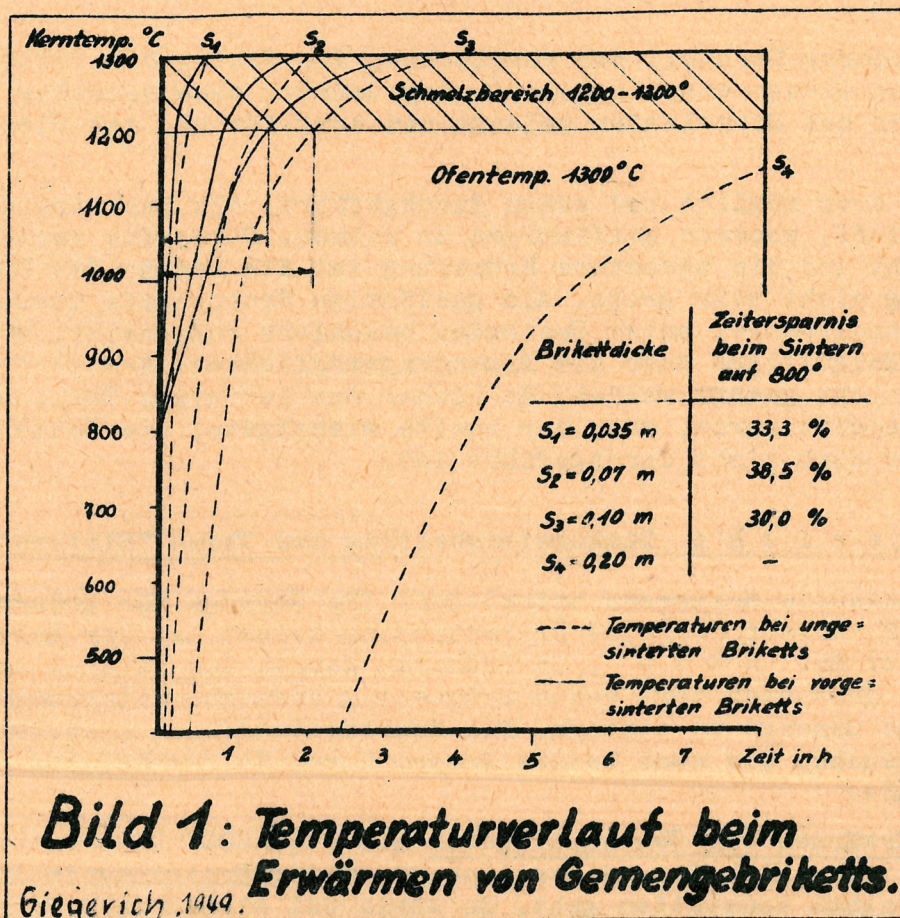


Bild 1: Temperaturverlauf beim Erwärmen von Gemengebriketts.
 Giegerich 1949.

elektrisch beheizten Muffelöfen bei 250° Temperatur einen Glühverlust von 4,3%, bei 500° von 8% und bei 800° schon einen Verlust von 17,3%. Diese Werte stimmen mit den in gesinterten Briketts gefundenen Ergebnissen gut überein. Bis zu welcher Temperatur man im Betrieb sintern wird, kann man jetzt noch nicht sagen, vermutlich werden 800° wegen der erheblichen Gasabgabe schon zu hoch sein und man wird sich vielleicht mit 600-700° begnügen. Die Versuche erstreckten sich bis jetzt nur auf das Studium der Rauhschmelze, die Einflüsse auf Läuterung und Homogenität wurden noch nicht genauer untersucht.

Die Wirtschaftlichkeit des Sinterns ergibt sich überschläglich durch folgende Rechnung: Zur Erwärmung von 1 kg Gemenge auf 800° benötigt man theoretisch etwa 200 kcal/kg. Wenn man nun das Gemenge im Glasschmelzofen, dessen Wirkungsgrad ungefähr 20% beträgt, erwärmt, so erfordert dies einen Aufwand von 1000 kcal/kg; erwärmt man das Gemenge in einem Drehofen mit einem Wirkungsgrad von 30%, so muß man nur noch 670 kcal aufwenden. Es tritt also eine Ersparnis von 330 kcal/kg Gemenge oder rd. 400 kcal/kg Glas ein, das sind immerhin etwa 13 % des Gesamtwärmeverbrauches. Wenn auch diese kurze Rechnung nur ganz annähernd den wirklichen Verhältnissen entspricht, so zeigt sie doch, daß bei Anwendung des Sinterns aller Voraussicht nach eine Senkung des Wärmeverbrauches zu erwarten ist.

Diese ersten Betriebsversuche ergaben zusammenfassend, daß beim Sintern von Gemengebriketts und beim heißen Eintragen in die Wanne wahrscheinlich eine

Steigerung der Schmelzleistung und möglicherweise auch eine Ermässigung des Wärmeverbrauches zu erwarten ist. Ein abschliessendes Urteil wird man allerdings erst nach Beendigung der Versuche fällen können.

Diskussion:

An der Diskussion beteiligten sich die Herren Alolio, Günther, Jeben-Marwedel, Löffler, Maurach, Meyer, Mövius, Schmid und Wendeborn. Der Inhalt lässt sich wie folgt zusammenfassen:

In alter Zeit war es allgemein üblich, das Glasgemenge vor dem Schmelzen einem Sintervorgang zu unterwerfen. Die Bauart der früheren Hafenöfen passte sich diesem Arbeitsverfahren an. Auf Grund von Ausführungen des französischen Glastechnologen Bosc d'Antie, die er 1792 vor der Akademie Française machte, kam man vom Sintern ab und ging dazu über, das Glasgemenge unmittelbar einzuschmelzen. Es sind sehr viele Überlegungen und Untersuchungen notwendig, bevor man sich Klarheit darüber verschaffen kann, ob die Einschaltung des Arbeitsvorganges "Sintern" sich als vorteilhaft erweisen wird und welche Wege zum Erreichen dieses Zieles eingeschlagen werden müssen.

Die Beimischung von Koks zum Sintergut, wie sie der Normalausführung des Saugzug-Sinterverfahrens entspricht, wird allgemein als bedenklich angesehen. Die Erwärmung des Sintergutes durch Gasfeuerung oder Rauchgase erscheint aussichtsreicher. Einen wirtschaftlichen Vorteil kann man sich zunächst nicht ausrechnen, denn die erwartete Brennstoffersparnis wird möglicherweise wieder ausgeglichen durch den erhöhten Kapitalkaufwand für die Sinteranlagen. Wenn man aber berücksichtigt, dass die Anwendung des Sinterns ausser einer Brennstoff-Ersparnis auch andere Vorteile erwarten lässt, z.B. bessere Beherrschung der Schmelze (vgl. Vortrag Löffler), so erscheint es in jeder Weise wünschenswert, Versuche zur Klärung des Sinterproblems anzustellen.

Zur weiteren Behandlung des Themas wurde ein Ausschuss gebildet, der aus den Herren Giegerich, Keppeler, Küllmar, Löffler, Meyer, Mövius und Schmid besteht.