

Stand der Arbeiten zum Verhalten von Sauerstoff und Natrium im Produktionsprozess der Floatglasherstellung
(Zwischenbericht über das HVG/AiF- Forschungsvorhaben Nr. 12 689 B)

K. Künstler, T. Just, G. Tomandl, TU Bergakademie Freiberg

Vortrag im Fachausschuss III der DGG am 24. Oktober 2001 in Würzburg

1. Einleitung

Diese Arbeit soll einen Beitrag zum Kreislaufverhalten des Sauerstoffs im Floatglassystem geben. Damit verbunden sind auch andere Elemente oder Verbindungen in der Zinnschmelze, die das Lösungsverhalten des Sauerstoffs beeinflussen. Bild 1 gibt einen Überblick über mögliche Sauerstoffaustauschprozesse in der Floatglaswanne. Von den chemischen Problemen des Floatglasprozesses verdient die Na-Migration besondere Aufmerksamkeit. Die Untersuchungen im Rahmen des Vorläuferprojektes haben allerdings ergeben, dass sich die Natriumgehalte der Zinnschmelze vor und während des Einsatzes nicht unterscheiden lassen. Natrium wird demnach dem Schmelzsystem durch weitere Reaktionen entzogen. Vorversuche haben ergeben, dass das Natrium aus der Zinnschmelze abdampft. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, den vorliegenden Sensor weiterzuentwickeln, um auch den Natriumgehalt in der Gasphase zu erfassen.

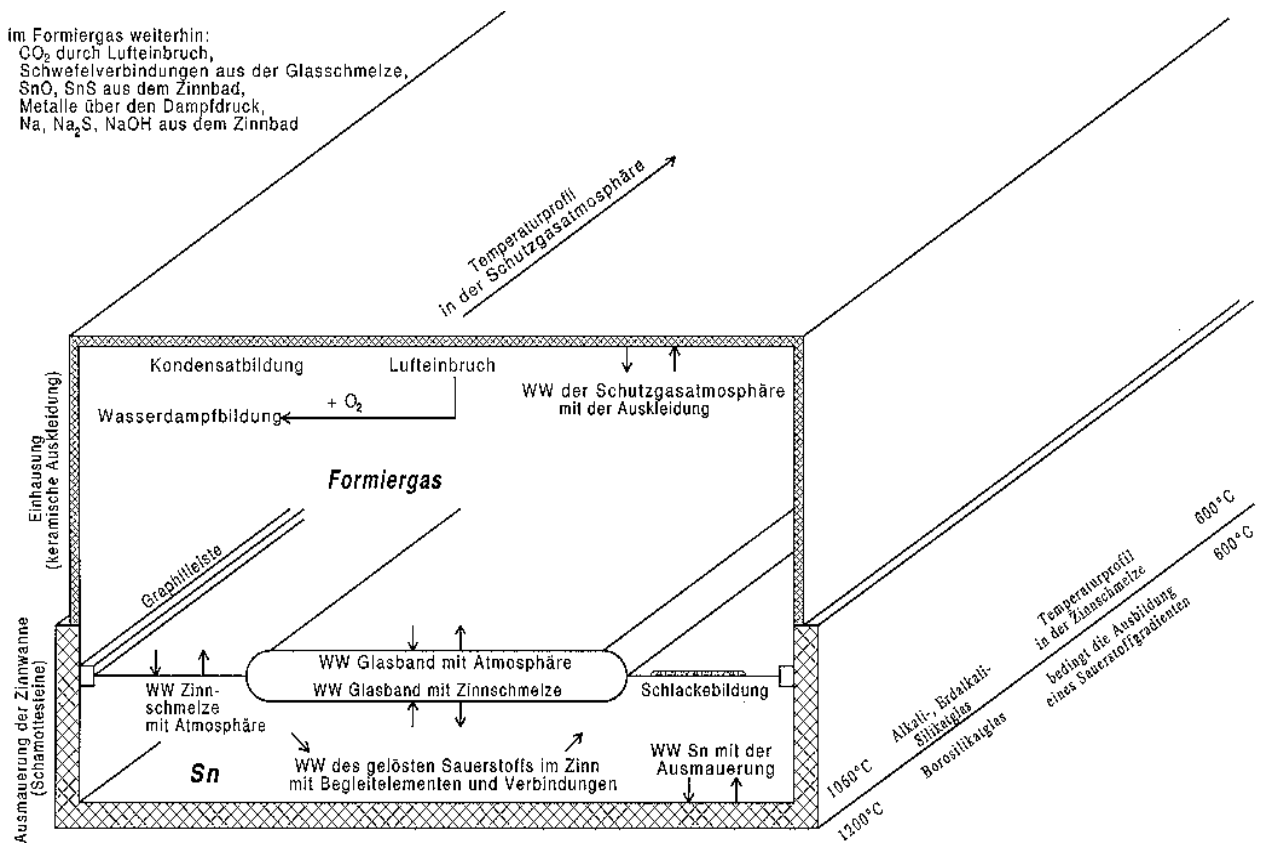


Bild 1: Übersicht über die wichtigsten Wechselwirkungen (WW) von Sauerstoff und anderen Elementen mit dem Material der Floatglasanlage.

2. Experimentelles

Die Grundlagen mit Angaben zur Ausführung der Messungen werden in [1] gegeben. Bei allen Versuchen wurde der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre und im Zinn ermittelt. Gemessen wurde die EMK. In den Diagrammen wird der Übersicht halber immer die EMK aufgetragen. Ein höherer EMK-Wert ist mit einer Sauerstofferniedrigung, ein niedriger EMK-Wert mit einer Sauerstofferrhöhung im System verbunden.

3. Ergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit der EMK für die elektrochemischen Zellen mit Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 als Festelektrolyten und Luft als Referenzelektrode in sauerstoffgesättigter Zinnschmelze wird in Bild 2 wiedergegeben. Die Darstellung entspricht der Sättigungslinie von Sauerstoff in einer reinen Sn-Schmelze.

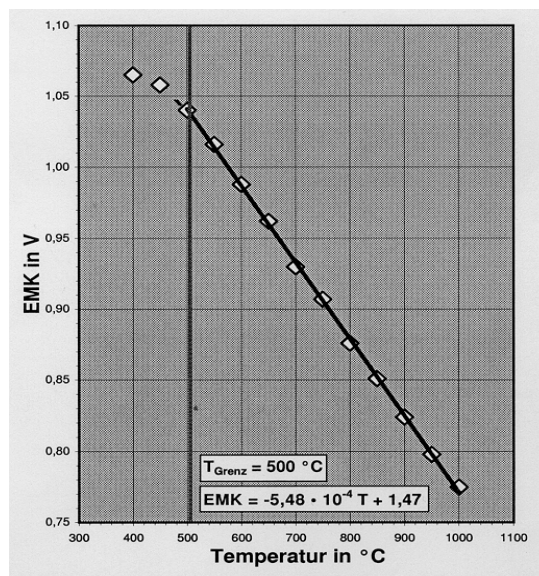


Bild 2: Temperaturabhängigkeit der EMK für eine elektrochemische Zelle mit Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 als Festelektrolyt und Luft als Referenzgas in sauerstoffgesättigter Sn-Schmelze (entspricht der Sättigungskurve von Sauerstoff im Zinn).

Die Untersuchungen haben ergeben, dass die Einstellung einer sauerstoffgesättigten Zinnschmelze sehr zeitaufwendig ist, wenn Formiergas mit 10 Vol.-% H_2 eingesetzt wird. Bei Temperaturen über $700^\circ C$ (besser $900^\circ C$) wird die sauerstoffgesättigte Zinnschmelze relativ schnell erreicht. Bei $500^\circ C$ und $600^\circ C$ steht die Schmelze tagelang im sauerstoffgesättigten Zustand.

Bei Zugabe von Luft zu einem Formiergas mit 10 Vol.-% H_2 reagiert die Gasphase sofort auf eine Sauerstoffveränderung, während die Zinnschmelze unter Formiergas im allgemeinen mit Sauerstoff gesättigt ist und somit nicht reagiert. Unter Einwirkung von CO zieht sich die Einstellung der Sättigung der Zinnschmelze mit Sauerstoff über mehrere Stunden hin. Die Einstellung des Ausgangszustandes wird in Abhängigkeit von der Temperatur ($>700^\circ C$) nach 2 bis 3 Std. erreicht. Bei Einwirkung von CO_2 auf das System Sn/Formiergas werden keine Einbrüche im Verlauf der EMK-Kurven für das Formiergas bzw. für die Zinnschmelze beobachtet. Wird die Zinnschmelze unter Wasserstoff gehalten, reagieren sowohl die Gasphase als auch die Zinnschmelze auf Zugaben CO_2 .

Die Mitführung von SO_2 im Trägergasstrom (Formiergas bzw. H_2) führt zu Veränderungen des Sauerstoffgehaltes sowohl in der Zinnschmelze als auch in der Gasphase. Dabei stellt

sich der Gleichgewichtszustand in der Zinnschmelze langsamer ein als in der Gasphase. Die EMK-Kurve für die Gasphase rutscht unter die der Zinnschmelze, d.h., dass der Hauptteil des SO_2 im Gasraum zersetzt wird und erst dann als Sauerstoff für die Zinnschmelze zur Verfügung steht (Bild 3 und Bild 4). Die Wiederherstellung des Ausgangszustandes an Sauerstoff in den beiden Phasen dauert sehr lange (ca. 40 h). Sie kann durch eine H_2 -Behandlung der Zinnschmelze auf 20 h verkürzt werden. Eine höhere Temperatur des Systems (900°C) beschleunigt ebenfalls die Einstellung des Ausgangszustandes.

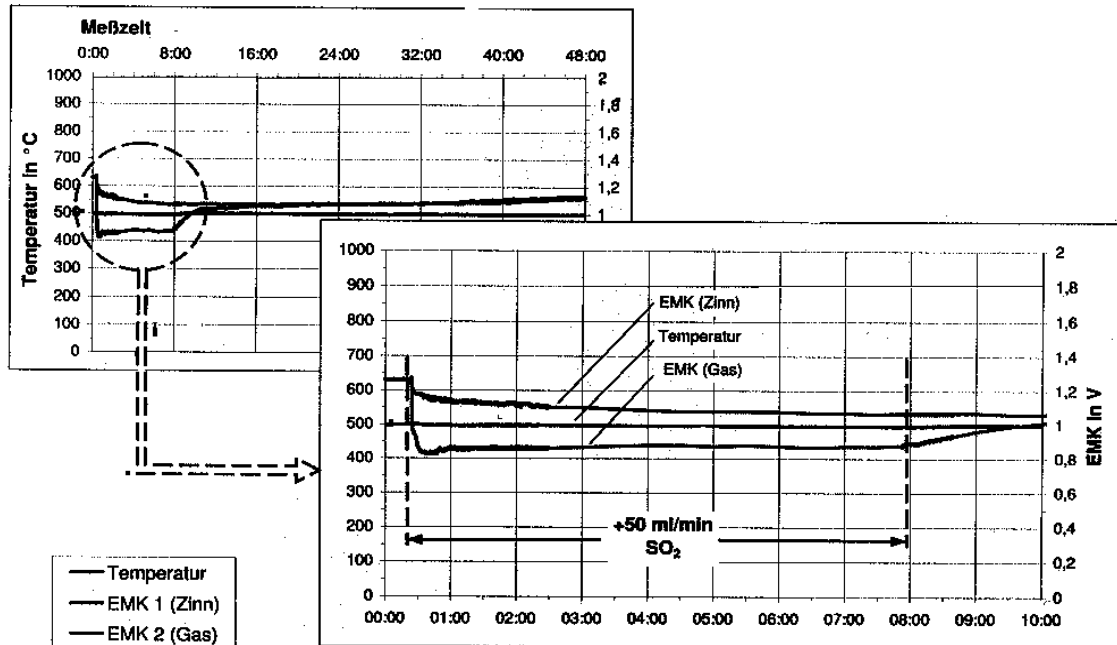


Bild 3: Zeitlicher EMK-Verlauf bei 500°C unter Formiergas (10 Vol.-% H_2) und zeitweiliger Schwefeldioxidzugabe.

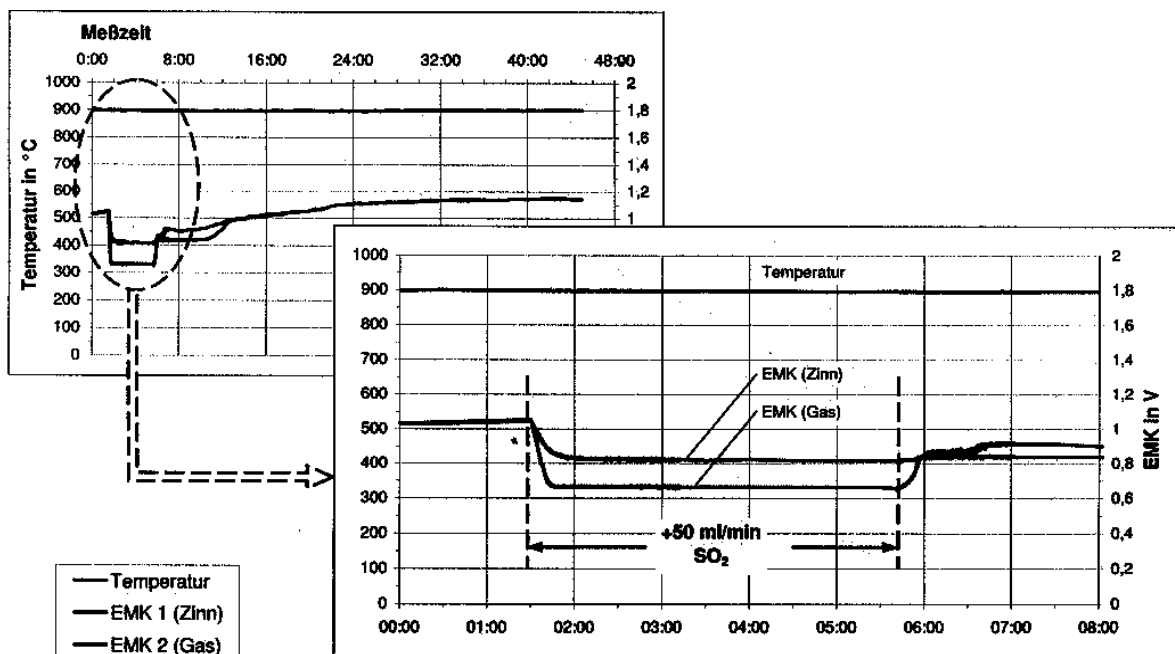


Bild 4: Zeitlicher EMK-Verlauf bei 900°C unter Formiergas (10 Vol.-% H_2) und zeitweiliger Schwefeldioxidzugabe.

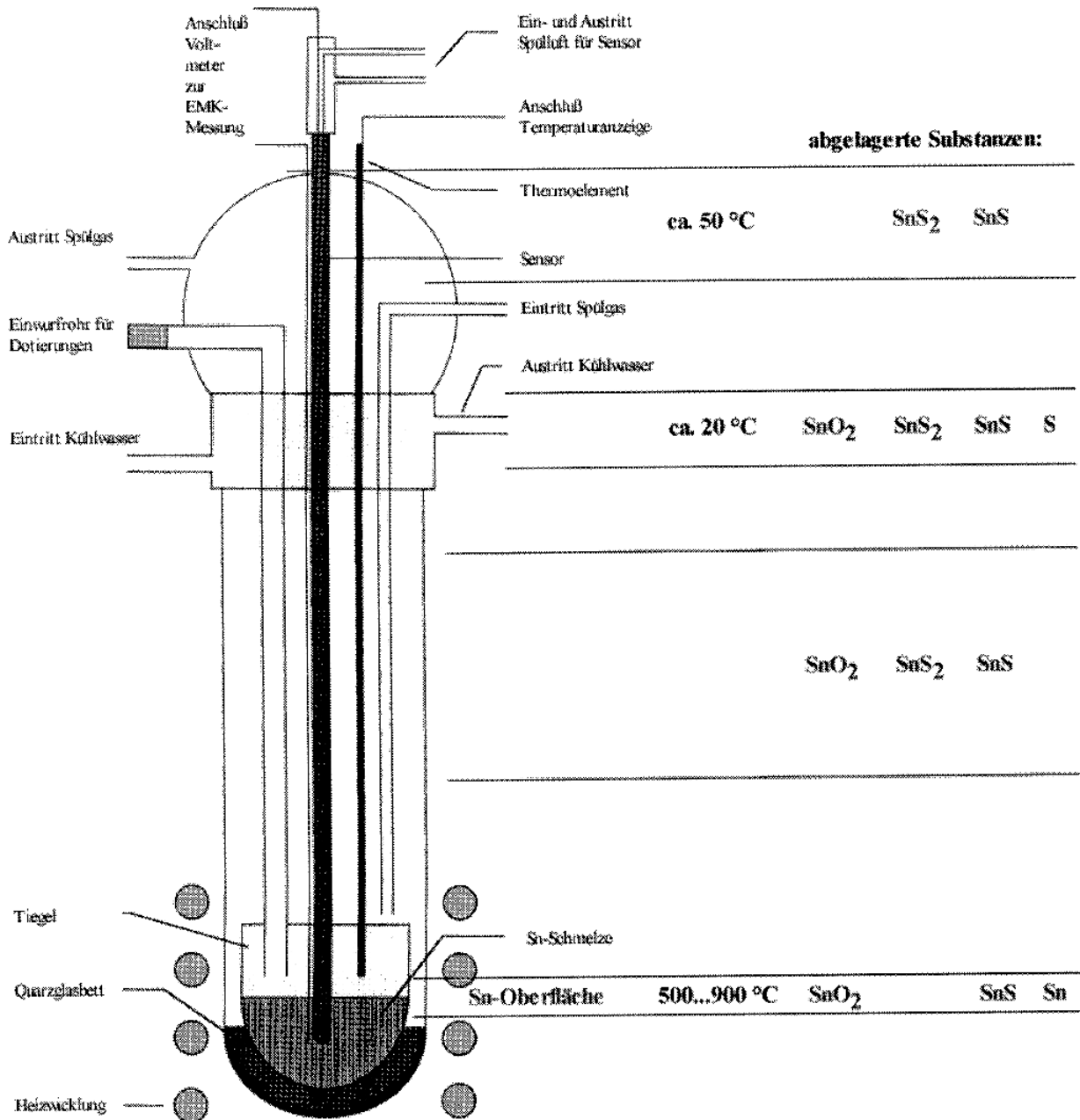


Bild 5: Ablagerung von Substanzen im Gasraum im Temperaturfeld über der Zinnschmelze unter Formiergas (10 Vol.-% Wasserstoff) mit zeitweiliger Zugabe von Schwefeldioxid.

Die Einstellung des Endzustandes bei Zugabe von SO₂ zum Formiergas ist nicht durch einen einheitlichen Prozess gekennzeichnet. Der Ausgangszustand des Sauerstoffgehaltes in Zinnschmelzen nach der SO₂-Zugabe wird wieder hergestellt. Aber auf der Zinnoberfläche und an der Gefäßwandung befinden sich Ablagerungen, die aus SnS₂, SnS und SnO₂ bestehen (Bild 5).

Von den Elementen bzw. Oxidverbindungen, die als besonders beweglich im Floatglasprozess angesehen werden, sind Fe und Ni sowie ihre Oxide zu nennen. Anhand des Richardson-Ellingham-Diagramm kann die Stabilität der Oxide und des Fe bzw. des Ni gegenüber dem Sauerstoff erklärt werden. Dieses Diagramm hat für die thermodynamische Stabilität der

Phasen im technischen Prozess der Floatglasherstellung allerdings nur orientierenden Charakter.

Die Zugabe von Ni zur Zinnschmelze führt zu keiner Veränderung des EMK-Verlaufes sowohl in der Gasphase als auch in der Schmelze. Bei Zugabe von NiO zum System wird der Sauerstoff in die Gasphase (nur wenig) und an die Schmelze abgegeben. Die Rückführung der Zinnschmelze zum Ausgangszustand ist erschwert.

Wird dem System Fe zugegeben, so treten keine Veränderungen im EMK-Verlauf auf. Die Kurven entsprechen dem Verlauf bei Zugabe von Ni zur Schmelze.

Setzt man dem System Fe_2O_3 zu, so variiert die Sauerstoffabgabe über den Temperaturbereich, wie es schon im Richardson-Ellingham-Diagramm angedeutet wird. Bei 600°C und unter H_2 nimmt die Zinnschmelze kaum Sauerstoff auf (Bild 6). Der Sauerstoff wird sofort in die Gasphase überführt. Befindet sich die Schmelze unter Formiergas bei einer Temperatur von 700°C und 900°C , so ist keine große Beeinflussung der EMK-Kurven festzustellen (Bild 7).

Für die Zinnschmelze liegt ohnehin der Sättigungswert für Sauerstoff vor. Das Fe_2O_3 bleibt erhalten und schwimmt auf der Zinnoberfläche. Unter Wasserstoff reagiert sowohl die Gasphase als auch die Zinnschmelze bei Zugabe von Fe_2O_3 und nimmt Sauerstoff auf (Bild 8). Nach kurzer Zeit erholt sich die Gasphase und die Schmelze. Es stellt sich der Ausgangszustand wieder ein.

Zum Natriumverhalten in der Zinnschmelze liegen zur Zeit noch keine weiteren Messungen vor. Diese sind für die nächste Zeit geplant. Die Versuchsanordnung und der Sensor zur Messung der Natriumfugazität in der Gasphase sind aufgebaut worden.

Literatur

- [1] Künstler, K.; Lang, H.-J.; Herrmann, J.; Tomandl, G.:
Electrochemical determination of the oxygen activity in tin melts by means of the solid electrolyte method.
Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 73 (2000) 175-186

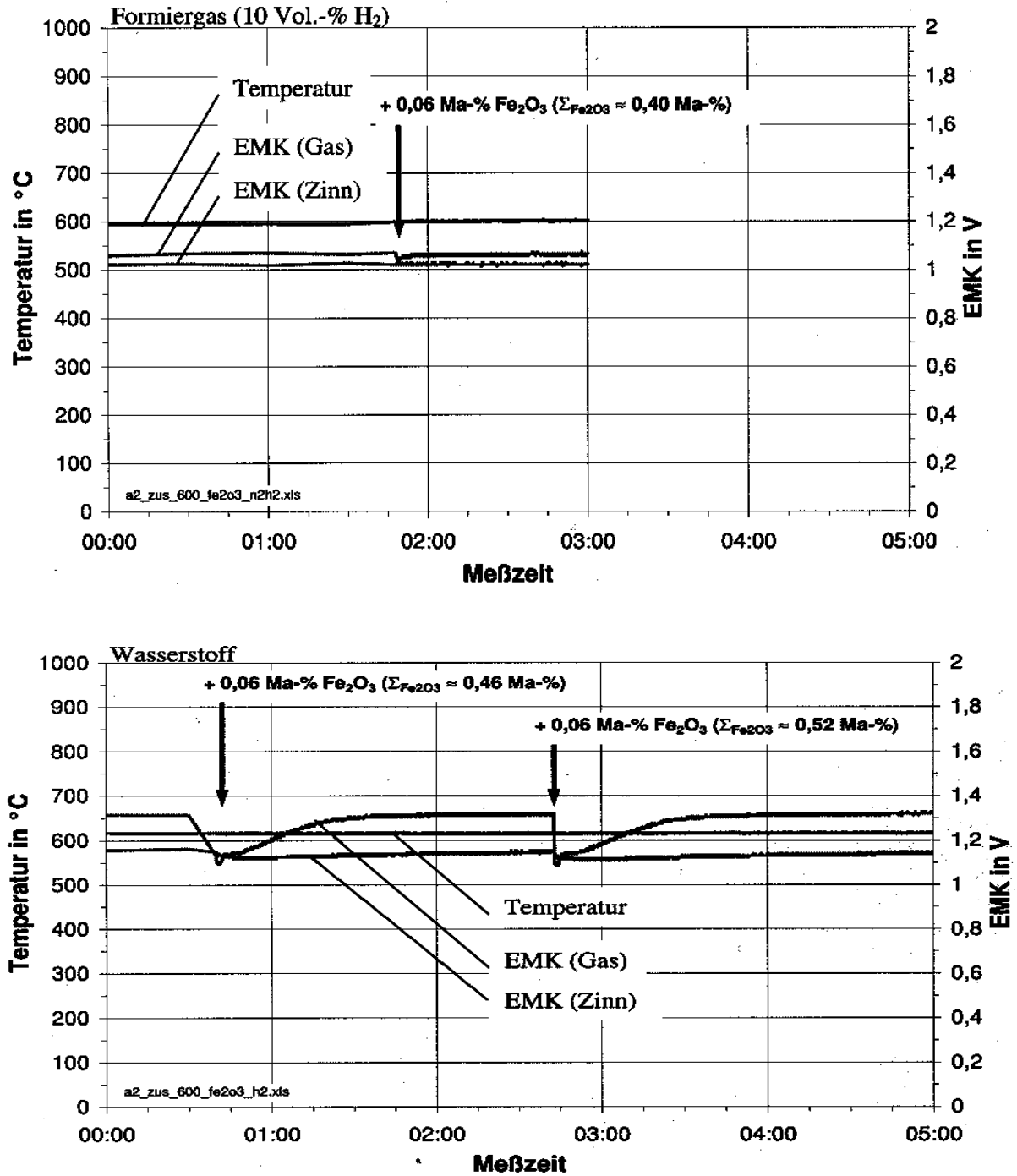


Bild 6: Zeitlicher EMK-Verlauf bei 600°C unter Formiergas (10 Vol.-% H₂) und Wasserstoff bei Zugabe von Fe₂O₃ zur Sn-Schmelze.

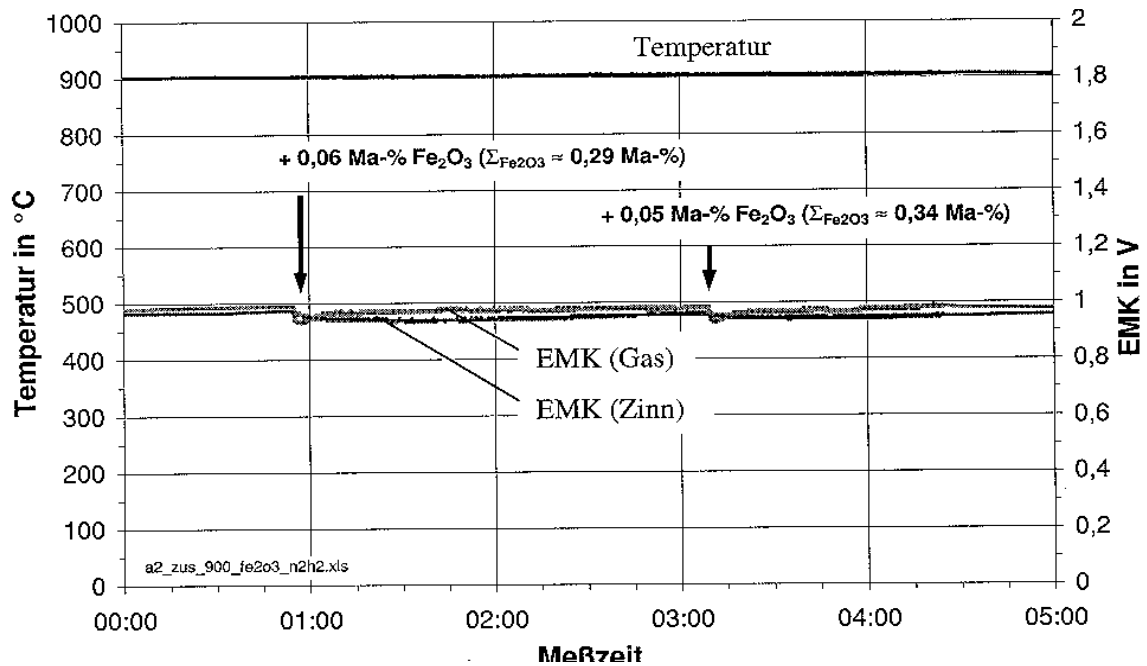
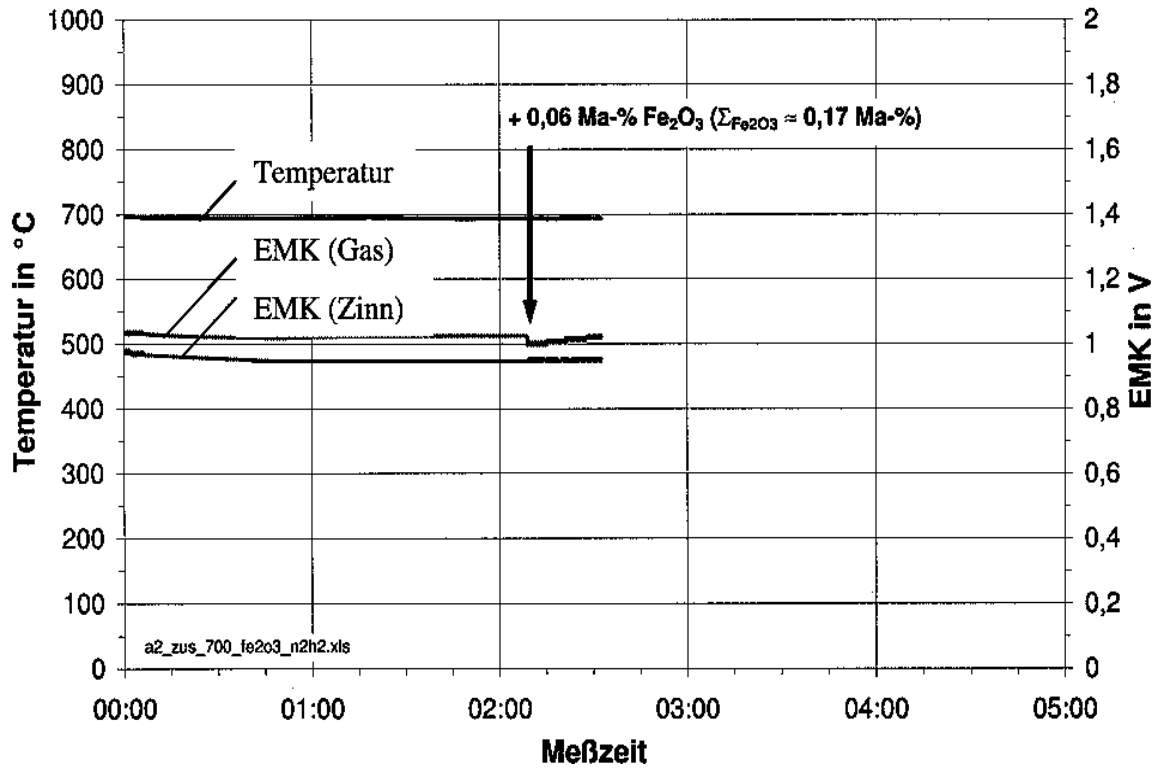


Bild 7: Zeitlicher EMK-Verlauf (700°C und 900°C) unter Formiergas (10 Vol.-% H_2) und bei Zugabe von Fe_2O_3 zur Zinnschmelze.

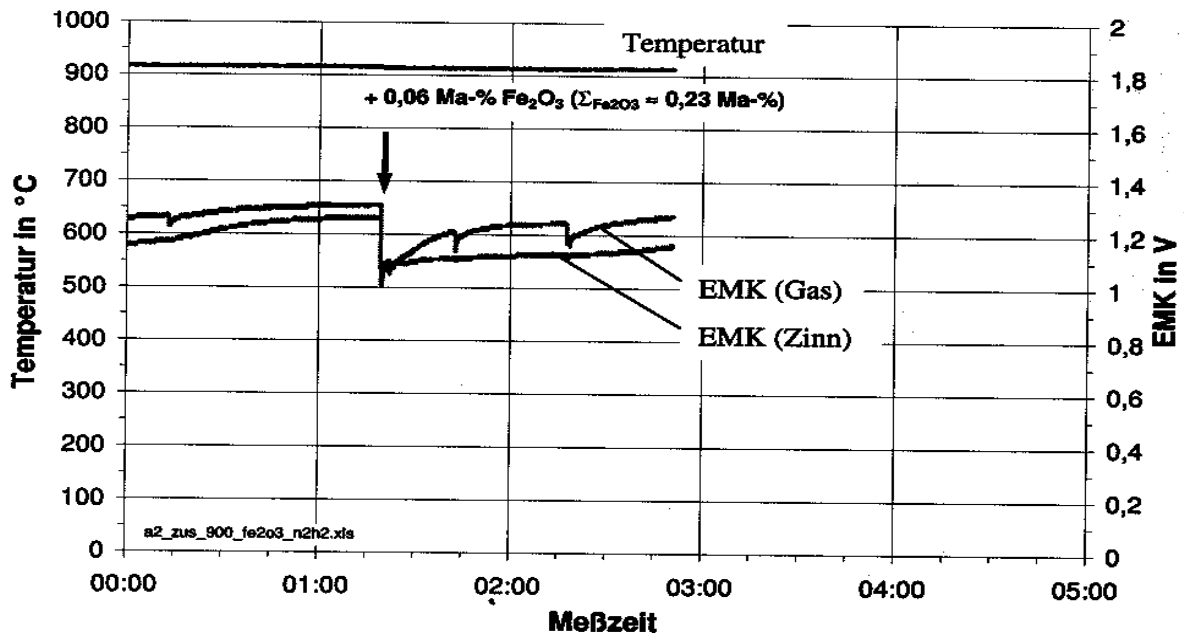
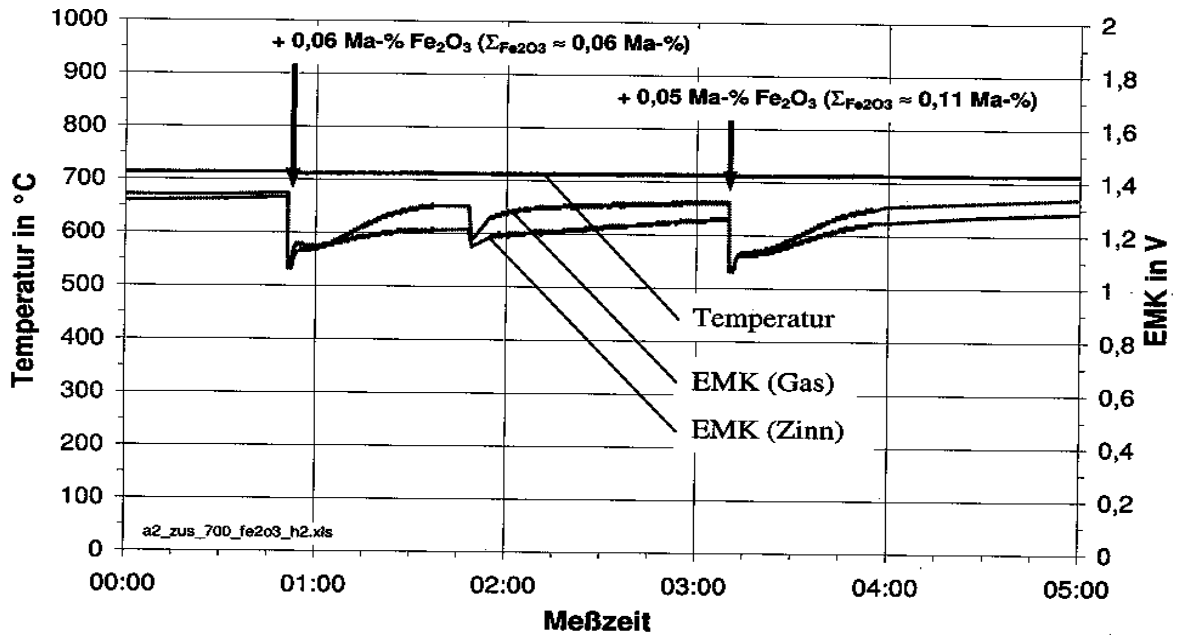


Bild 8: Zeitlicher EMK-Verlauf (700°C und 900°C) unter Wasserstoff und bei Zugabe von Fe₂O₃ zur Zinnschmelze