

## HVG-Mitteilung Nr. 2071

Gasfreisetzung während der Läuterung: Vergleich von Messung und Berechnung

D.Köpsel, O. Claußen, W.Rausch, Schott Glas, Mainz

### Einleitung

Das wichtigste Kriterium bei der Auswahl eines Läutermittels ist der Temperaturbereich, in dem die Freisetzung des Läutergases erfolgt. Wenn die Gasfreisetzung in einem Temperaturbereich stattfindet, dem Viskositäten von  $\eta \gg 100$  dPas entsprechen, ist nur mit einer eingeschränkten Läuterwirkung zu rechnen.

In der Vergangenheit sind Läutermittel überwiegend durch Tiegelversuche mit anschließender Blasenählung charakterisiert worden. In der Regel sind mehrere Tiegelversuchsreihen notwendig, um den Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen. Der Aufwand für solche Versuche ist relativ hoch und die Aussagekraft eingeschränkt. Viel einfacher sind entweder sogenannte EGA-Messungen (Evoled Gas Analysis) oder theoretische Rechnungen zur Gasfreisetzung, falls thermodynamische Daten für das Läutermittel in der jeweiligen Glaszusammensetzung vorhanden sind. Während den Rechnungen die Annahme zu Grunde liegt, daß sich im Glas bei jeder Temperatur ein Gleichgewicht für die entsprechende Läutermittelreaktion einstellt, werden bei EGA-Messungen auch Nichtgleichgewichtseffekte berücksichtigt.

Ziel dieser Arbeit ist es, für einige ausgewählte Fälle die Ergebnisse von EGA-Messungen mit Rechnungen zu vergleichen.

### Square-Wave-Voltammetry

Details zu dieser Methode sind in verschiedenen Veröffentlichungen ausführlich beschrieben [1,2]. Deswegen werden an dieser Stellen nur einige Ergebnisse für zwei ausgewählte Gläser vorgestellt werden (Abb.1, Tabelle 1).

	$\Delta H^0$ , KJ/mol	$\Delta S^0$ , J/(mol K)	Glastyp
As <sup>5+</sup> /As <sup>3+</sup>	194	120	Borosilicatglas
As <sup>5+</sup> /As <sup>3+</sup>	172	96	alkalifreies Glas
Sb <sup>5+</sup> /Sb <sup>3+</sup>	160	114	alkalifreies Glas
Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup>	156	74	alkalifreies Glas

Tabelle 1: Thermodynamische Daten für verschiedene Läutermittel

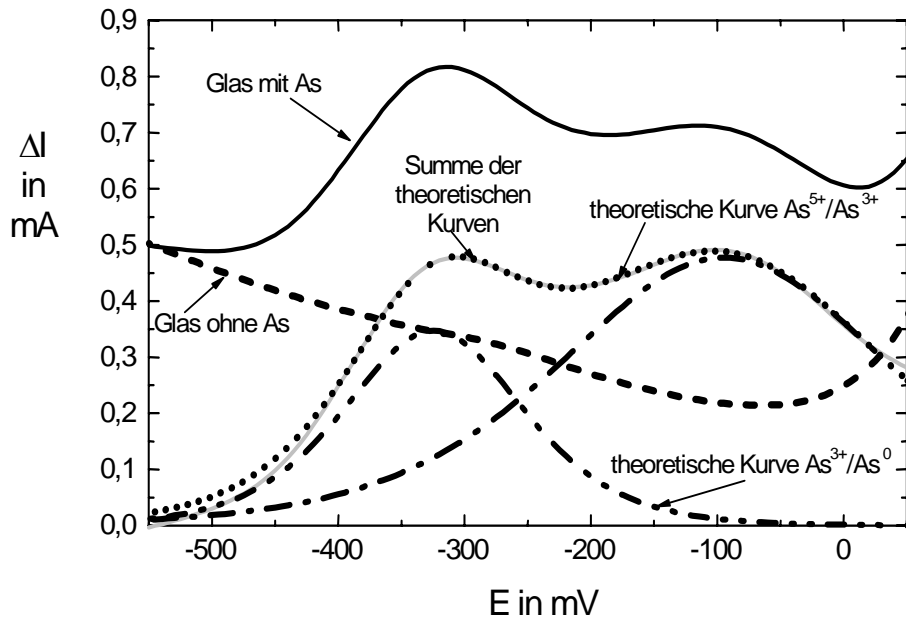
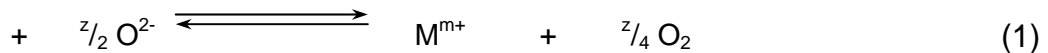


Abb.1: Square-Wave-Voltammogramm für ein neutrales Borosilicatglas mit  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

### Berechnung der Gasfreisetzung

Für eine Redoxreaktion in der allgemeinen Form:



mit der Gleichgewichtskonstante  $K_M$ :

$$K_M = \frac{[\text{M}^{m+}]}{[\text{M}^{(m+z)+}]} p_{\text{O}_2}^{z/4} = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (2)$$

kann die theoretische Gasfreisetzung folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{dT} = \frac{z \cdot [\text{M}]_{\text{tot}} K_M \cdot p_{\text{O}_2}^{z/4} \cdot \Delta H^0}{4 \cdot R \cdot T^2 (K_M + p_{\text{O}_2}^{z/4})^2}, \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{K}} \right] \quad (3)$$

$$\frac{dV_{\text{O}_2}}{dT} = \frac{R \cdot T}{P_{\text{tot}}} \cdot \frac{dn_{\text{O}_2}}{dT} \quad (4)$$

Die Gasfreisetzung hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Sauerstoffpartialdruck im Glas und von der Läutermittelmenge ab. In Abb. 2 ist als Beispiel die nach Gleichung (3) und (4) berechnete  $\text{O}_2$ -Freisetzung in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Verwendung von  $\text{SnO}_2$  als Läutermittel dargestellt. Dabei wird angenommen, daß bezüglich der Temperatur eine instantane Gleichgewichtseinstellung erfolgt.

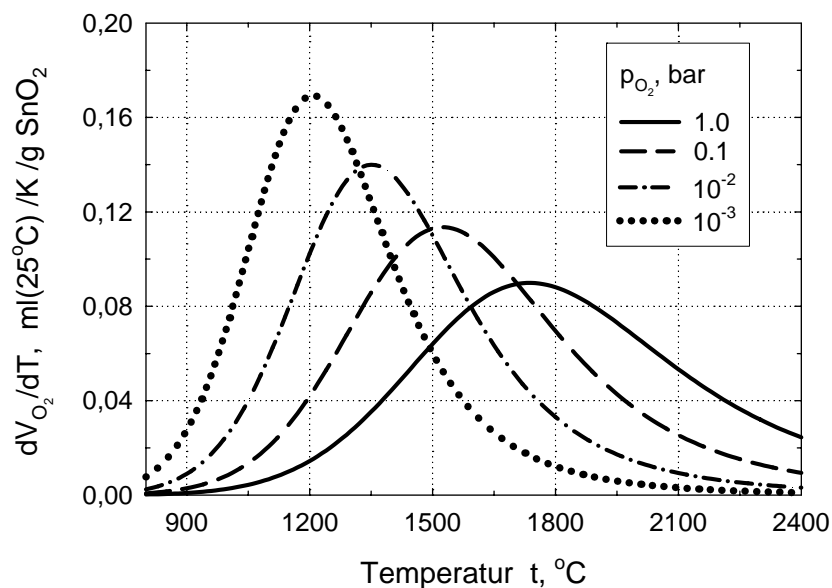


Abb.2: Berechnete O<sub>2</sub>-Abgabe<sup>1</sup> in einem alkalifreien Glas mit SnO<sub>2</sub>

### Evolved Gas Analysis

Die Gasanalyse bei EGA-Messungen kann entweder mittels Gaschromatographie [3] oder Massenspektrometrie [4] erfolgen. Die Gaschromatographie hat den Nachteil, daß die Messung nicht on-line, sondern nur diskontinuierlich, in gewissen Zeitabständen (in der Regel im Abstand von einigen Minuten) durchgeführt werden kann. Folglich kann bei dynamischen EGA-Messungen mit Aufheizraten von einigen K/min nur eine beschränkte Anzahl von Meßpunkten ermittelt werden. Die Fehler bezüglich analysiertem Gasvolumen und Lage des Gasfreisetzungsmaximums sind deutlich größer als bei der Massenspektrometrie. Der prinzipielle Aufbau für die EGA-Messung unter Verwendung eines Massenspektrometers ist in Abb. 3 dargestellt.

In einem gasdichten Kieselglasrezipienten wird das zu untersuchende Glas oder Gemenge unter einem Trägergasstrom (in diesem Fall Helium) mit einer konstanten Rate bis zur Maximaltemperatur von 1630°C aufgeheizt. Die vom Glas oder Gemenge abgegebenen Gase werden anschließend mittels Massenspektrometer (MS) analysiert. Zwischen Gasfreisetzung im Kieselglasrezipienten und Analyse im MS vergeht eine gewisse Zeit, die zu einer scheinbaren Verschiebung des Freisetzungsmaximums zu höheren Temperaturen hin führt. Durch moderate Aufheizraten (8K/min), durch eine Minimierung des Totvolumens des Kieselglasrezipienten, durch kurze Leitungen zum MS und durch Einstellung eines Helium-Mindestdurchflusses kann diese Retentionszeit so weit minimiert werden, daß die Verschiebung des Gasfreisetzungspeaks vernachlässigbar gering ist.

<sup>1</sup> Das Gasvolumen ist in Abb. 2 und in allen folgenden Abbildungen und Tabellen auf eine Temperatur von 25°C normiert

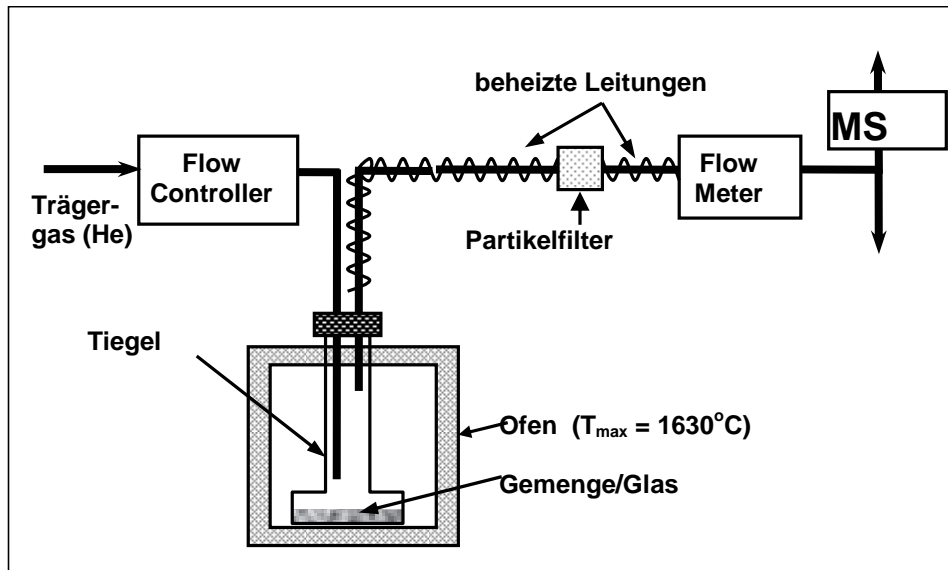


Abb.3: Schematischer Aufbau zur Durchführung der EGA-Messungen.

Die Höhe des Glasstands hat einen ähnlichen Einfluß auf die Lage und Form der Gasfreisetzungskurve. Ist der Glasstand zu hoch, diffundieren die Gase zuerst in Blasen, die anschließend relativ langsam aufsteigen und erst durch Aufplatzen an der Glasoberfläche das Gas zur Analyse freigeben. Der Glasstand sollte deswegen eine Höhe von  $h \leq 2...3$  mm nicht überschreiten.

Die Gasfreisetzung kann auch durch die Aufheizrate beeinflusst werden. Bei relativ langsamen Aufheizraten kann es zu einer Equilibrierung des Glases mit der Trägergasatmosphäre kommen. Die Gasfreisetzung wird dann nicht mehr durch den Sauerstoffpartialdruck ( $p_{O_2}$ ) im Glas, sondern auch durch den  $p_{O_2}$  in der Trägergasatmosphäre beeinflusst. Bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken werden die Freisetzungspeaks zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben (siehe auch Abb.2).

### Läuterung mit $SnO_2$

Für ein alkalifreies Gemenge mit Nitrat und 1.0 %m/m  $SnO_2$  sind die gemessene und die berechnete Gasfreisetzungskurve in Abb. 4 dargestellt. Die theoretische Gasfreisetzung ist für zwei Fälle berechnet:

- Für einen konstanten Sauerstoffpartialdruck im Glas:  $p_{O_2} = 1$  bar
- Für einen Sauerstoffpartialdruck, der mittels stabilisiertem  $ZrO_2$ -Sensor direkt beim Einschmelzen des Gemenges und Läutern des Glases ermittelt wurde (Abb.5).

Der gemessene  $p_{O_2}$  weicht in dem für Läuterung interessanten Temperaturbereich nur geringfügig von 1 bar ab. Die Berechnung mit Annahme  $p_{O_2} = 1$  bar ist somit in erster Näherung gerechtfertigt. Der bei den EGA-Messungen im Kieselglasrezipienten über dem Glas vorherrschende  $p_{O_2}$  ist um fast 3 Größenordnungen niedriger (Abb. 5).

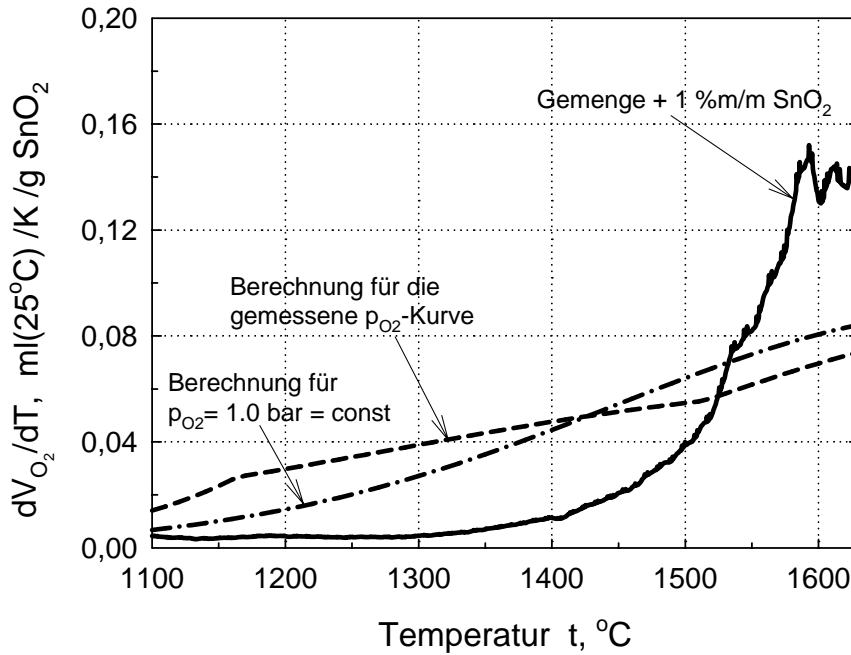


Abb.4: Gemessene und berechnete O<sub>2</sub>-Freisetzung in einem alkalifreien Glas mit 1.0 %m/m SnO<sub>2</sub>

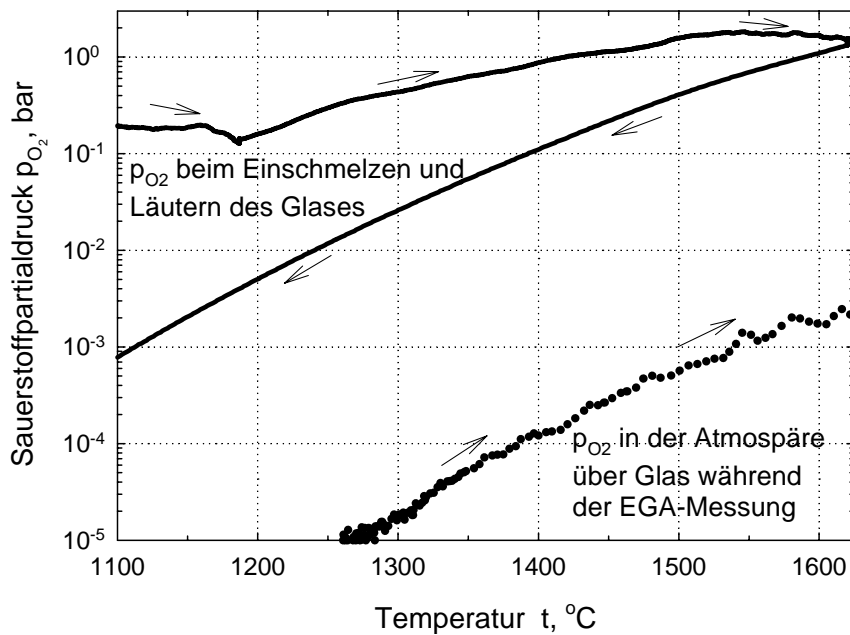


Abb.5: Gemessener Sauerstoffpartialdruck beim Einschmelzen und Läutern eines alkalifreien Glases mit 1.0 %m/m SnO<sub>2</sub> (ausgehend von Gemenge) und in der bei den EGA-Messungen über dem Glas herrschenden Atmosphäre

Die Abweichung zwischen theoretisch berechneter und experimentell bestimmter Gasfreisetzung kann auf eine unvollständige Restquarzlösung zurückzuführen sein. Der Anteil an nicht aufgelösten Sandkörnern ist in Abb.6 in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen. Bei 1250°C liegt eine Rauhschmelze vor, die den Übergang

zwischen abschmelzender Gemengeschlacke und beginnender Restquarzlösung darstellt. Der  $\text{SiO}_2$ -Anteil in der Glasphase ist dabei deutlich niedriger als in der Endglaszusammensetzung. Auch bei  $1630^\circ\text{C}$  sind noch einige wenige unaufgelöste Sandkörner anzutreffen. Die Glaszusammensetzung entspricht aber weitestgehend der Endglaszusammensetzung. Die für die Berechnung verwendeten thermodynamischen Daten gelten streng genommen nur für die Endglaszusammensetzung. Da sich die Glaszusammensetzung während der EGA-Messung ändert, sind die Berechnungen somit ungenau.

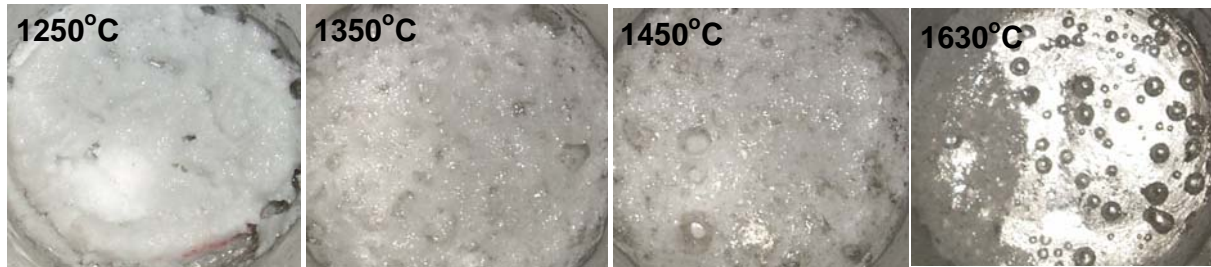


Abb.6: Stand der Einschmelzreaktionen und Sandauflösung in einem alkalifreien Glas bei Abbruch der EGA-Messungen vor Erreichen der Endtemperatur (Sicht auf die Oberfläche des Glases)

### Läuterung mit $\text{Sb}_2\text{O}_3$

Die gemessene und berechnete Gasfreisetzung ist für ein alkalifreies Gemenge mit Nitrat und  $0.96\ \text{m/m}\ \text{Sb}_2\text{O}_3$  in Abb.7 dargestellt.

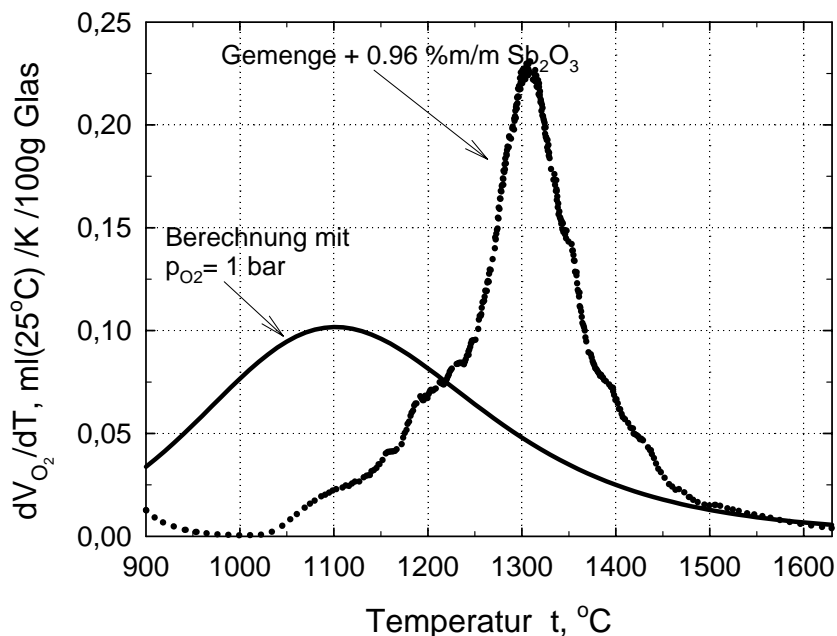


Abb.7: Gemessene und berechnete  $\text{O}_2$ -Freisetzung in einem alkalifreien Glas mit  $0.96\ \text{m/m}\ \text{Sb}_2\text{O}_3$

In diesem Fall liegt die berechnete Gasfreisetzung in einem Temperaturbereich, in dem in der Realität die silicatbildenden Gemengereaktionen noch nicht abgeschlossen sind. Die für die Endglaszusammensetzung theoretisch berechnete Gasfreisetzung darf deswegen eigentlich nicht mit der gemessenen Kurve verglichen werden.

### Läuterung mit $\text{As}_2\text{O}_3$

Die gemessene und die berechnete Gasfreisetzung sind für zwei verschiedene Gläser mit Nitrat und  $\text{As}_2\text{O}_3$  in Abb.8 dargestellt.

Auch bei der Läuterung mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  sind Unterschiede zwischen Messung und Berechnung zu beobachten. Sie sind für das Borosilicatglas geringer als für das alkalifreie Glas. Auch hier kann die Ursache im Einschmelzverhalten liegen. Im Borosilicatglas sind die Gemengereaktionen und die Sandauflösung deutlich früher, d.h. bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen als im alkalifreiem Glas.

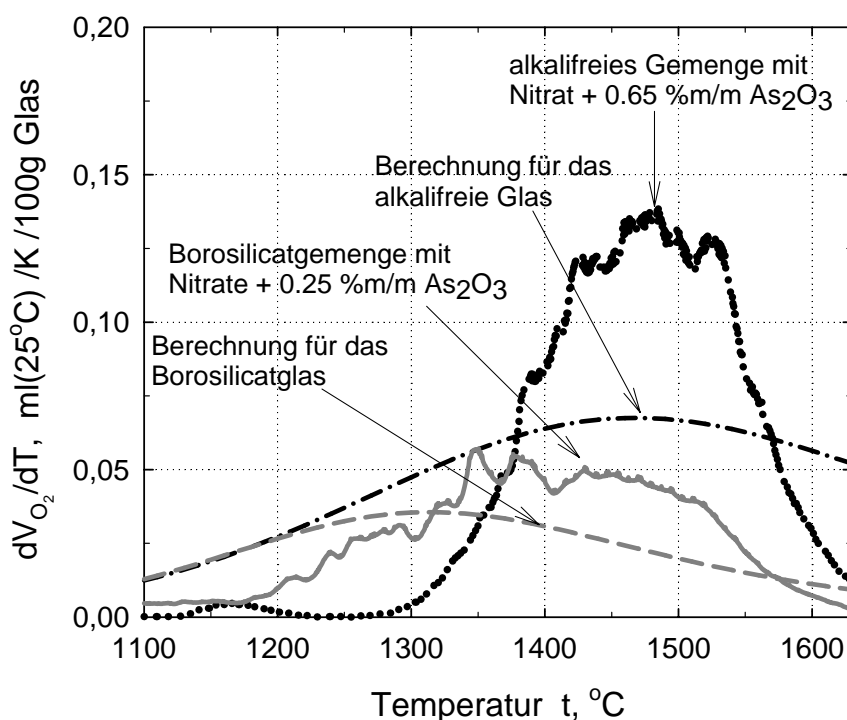


Abb.8: Gemessene und berechnete  $\text{O}_2$ -Freisetzung in einem alkalifreien und einem Borosilicatglas Glas mit  $\text{As}_2\text{O}_3$

### Gasbilanz

Obwohl die gemessene und berechnete Gasfreisetzung in vielen Fällen voneinander abweichen, sind die Unterschiede bezüglich des Gesamtgasvolumens relativ gering (Tab. 2). Diese Übereinstimmung ist nicht überraschend, denn am Ende der EGA-Messung, nach 30 min Haltezeit bei  $1630^\circ\text{C}$ , sind alle Einschmelzreaktionen inklusive Sandauflösung abgeschlossen.

Läutermittel	$V_{O_2}^{tot}$ , ml(25°C)/100g Glas		Glastyp
	EGA	Theorie	
1.0 %m/m SnO <sub>2</sub>	25.8	22.8	alkalifreies Glas
0.65 %m/m As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.7	27.1	alkalifreies Glas
0.96 %m/m Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.1	39.9	alkalifreies Glas
0.25 %m/m As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.7	14.0	Borosilicatglas

Tabelle 2: Gemessenes und berechnetes Gesamtgasvolumen

## Literatur

- [1] C. Rüssel, E. Freude, „Voltammetric studies of the redox behaviour of various multivalent ions in soda-lime-silica glass melts“, Phys. Chem. Glasses **30** [2] 62-68 (1989)
- [2] O. Claußen, C. Rüssel: „Voltammetry in silicate and borosilicate melts“, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100**, 1475-1478 (1996)
- [3] S. Kawachi, M. Kato, „Evaluation of reaction rate of refining agents“, Glastechn.Ber.Glass Sci.Technol. **72** [6] 182-187 (1999)
- [4] F. Krämer, „Gasprofilmessungen zur Bestimmung der Gasabgabe beim Glasschmelzprozeß“, Glastechn.Ber. **53** [7] 177-188 (1980)