

Rheologische Eigenschaften von Gemenge und Rauschmelze - Vorstellung eines geplanten AiF-Forschungsvorhabens-

J. Deubener, G. Heide, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal

Einleitung

Die Optimierung von Schmelzprozessen bei der Herstellung von Glas stellt unter ökonomischen (Energieverbrauch, Schmelzleistung) und ökologischen (CO_2 / NO_x - Reduzierung) Aspekten ein vorrangiges Ziel dar. Das Gemengesmelzen ist durch einen komplexen Stoff- und Energieübergang geprägt, der von einem granularen Feststoffgemisch zu einer heterogenen zähen Schmelze führt [1-21]. Unter konstanten Prozessbedingungen (Temperatur, Ofenatmosphäre) wird die Kinetik dieser Phasenumwandlungen entscheidend von den Transporteigenschaften der Stoffgemische kontrolliert [24-33]. Hierzu zählt der Stoff- und der Wärmetransport, aber auch das Fließverhalten unter Einwirkung äußerer Kräfte (Einlege- / Entnahmestrom). Die Übertragbarkeit der in Laborversuchen gewonnenen Erkenntnisse in industrielle Größenmaßstäbe stellt eine wichtige Voraussetzung für ihre Anwendung dar. Im technologischen Verfahren des kontinuierlichen Schmelzens von Glas kommt deshalb der Geometrie des Gemenge Teppichs eine besondere Bedeutung zu, da der Gemenge Teppich

- 1) die direkte Einstrahlung von Wärme in die Glasschmelze blockiert,
- 2) einen hohen Energiebedarf aufgrund der endothermen Gemengereaktionen aufweist,
- 3) die Strömung der Glasschmelze beeinflusst,
- 4) einen Ort für potentielle Fabrikationsfehler darstellt

und somit die Schmelzleistung des Aggregates stark beeinflussen kann.

Vor diesem Hintergrund erfährt die Berechnung der Gemenge Teppichgeometrie und damit die Simulation von Schmelzprozessen in Richtung eines Konstruktionswerkzeuges immer stärkere Anwendung ([35-40], siehe auch Übersicht in [34]). Hierzu stehen heute leistungsfähige Rechnerprogramme zur Verfügung, die eine Simulation von dreidimensionalen strömungsmechanischen Vorgängen auf der Basis von finiten Elementen erlauben [41-45]. Solche Berechnungen erfordern u.a. die Kenntnis der Transportkoeffizienten instationärer Phasensysteme zwischen den Grenzfällen Feststoff, Gas und Flüssigkeit. Experimentelle Daten der dynamischen Viskosität η (Zähigkeit) dieser Materialgemische sind jedoch in vielen Fällen nur schwer zugänglich oder fehlen vollständig, so dass bisher eingesetzte Werte auf deren Abschätzung oder auf vereinfachten Fließmodellen beruhen [46].

Das Fehlen experimenteller Daten wird weiterhin als eine Ursache für die bestehende Unstimmigkeit zwischen berechneten und beobachteten Gemenge Teppichgeometrien angesehen und stellt somit eine Barriere für eine erfolgreiche Vorhersage von technologischen Schmelzprozessen durch Simulationsrechnungen dar [47].

Projektziel

Vorrangiges Ziel des Projekts ist die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von heterogenen Stoffgemischen im Bereich Gemenge / Rauschmelze. Dabei soll eine Analyse der Ergebnisse auf der Basis disperser Systeme erfolgen, die den Fließwiderstand des Gesamtsystems sowohl als Funktion seines Feststoff-, Flüssigphasen- und Gasanteils darstellt als auch die chemische Veränderung der einzelnen dispersen Phasen erfasst. Aus der Kombination dieser Ergebnisse sollen Gleichungssysteme entwickelt werden, die eine realitätsnahe Vorhersage der Fließeigenschaften des Gemenges in den verschiedenen Stadien der Umwandlung erlauben. Diese sollen u.a. in einer für Simulationsrechnungen nutzbaren Form als isotrope vom Umsetzungsgrad abhängige Viskosität dargestellt werden.

Methodischer Ansatz

Die Rheologie des Gemenge Teppichs wird von

- A) der horizontalen Einlegegeschwindigkeit (im Falle eines Gemengeschiebers),
- B) der horizontalen Geschwindigkeit zwischen Glasschmelze und Gemenge Teppich und
- C) den vertikalen Geschwindigkeiten innerhalb des Gemenges (z.B. Bewegungen von Verbunden von Gemengekörnern, Bewegungen von Blasen und Sand in aufgeschmolzenen Bereichen)

beeinflusst (Abb.1). Diese hängen im Wesentlichen von den Gemengeparametern (Zusammensetzung, Scherbenanteil, Feuchtigkeit, etc.) und der Prozessführung (Temperatur, Ofenatmosphäre, Flammenführung, Einlegeart) ab.

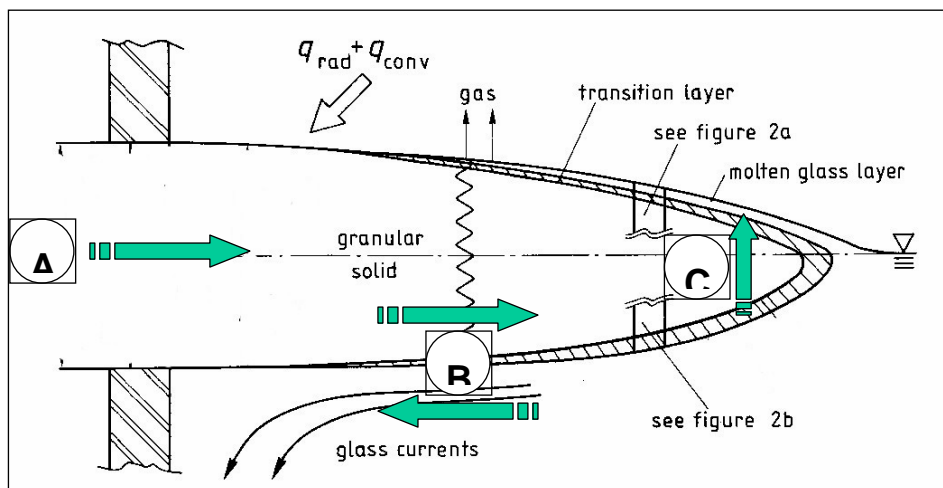


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Gemenge Teppichs mit Strömungsverhältnissen. (A) Einlegeströmung, (B) Strömung im Kontaktbereich Teppich-Glasschmelze und C intragranulare Strömung im Gemenge nach Ungarn & Viskanta [40].

Es soll sowohl ein scherbenarmes (< 20%) als auch ein scherbenreiches (> 50%) Gemenge untersucht werden. Diese Gemenge sollen von dem projektbegleitenden Ausschuss zur Verfügung gestellt werden. Es ist geplant, durch thermische Behandlung der Gemenge Probenkörper herzustellen, die charakteristische Stufen des Einschmelzprozesses widerspiegeln. Es sollen mindestens drei Stadien unterschieden werden, die verschiedene Bereiche auf der Ober- und Unterseite des Gemengeteppichs charakterisieren (Abb. 2). Diese sind:

- 1) Granulare Feststoffgemische (fest-gas), sie entsprechen dem Bereich im Zentrum des Gemengeteppichs,
- 2) Granulare Feststoffgemische mit Schmelzphase (fest-gas-flüssig), sie entsprechen der Reaktionszone (Schmelzbildungsbereich) des Gemengeteppichs und
- 3) Schmelzen mit Blasen und Kristallen (fest-flüssig-gas), sie entsprechen dem Bereich der Sandkornauflösung und stehen im Kontakt mit der unterströmenden Glasschmelze bzw. der Ofenatmosphäre.

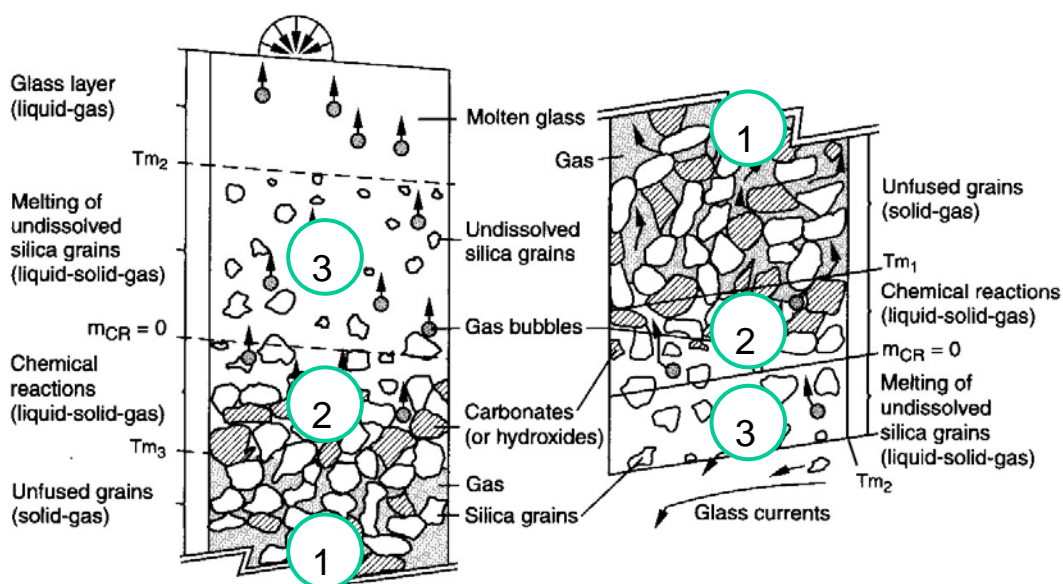


Abb. 2: Schematische Darstellung der Reaktionen und Gefüge auf der Oberseite (links) und der Unterseite (rechts) eines Gemengeteppichs nach Ungarn & Viskanta [40].

Die Stoffgemische sollen als disperse Systeme behandelt werden, bei der eine zusammenhängende Phase bzw. ein Phasengemisch (z.B. Schmelze) finite Volumina weitere Phasen (Tropfen, Blasen, feste Partikel) enthält. Aus rheologischer Sicht kann ein disperses System, unter der Annahme homogen verteilter disperser Phasen, als eine einzige kontinuierliche Phase mit makroskopischen Fließeigenschaften betrachtet werden. Über diesen Zugang soll der Einfluss des Feststoff-, Blasen- und Flüssigphasenanteils auf das Fließverhalten des Gesamtsystems bestimmt werden. Gleichzeitig soll das Gefüge an abgeschreckten Proben chemisch und granulogisch analysiert werden.

Literatur

Gemengereaktionen, Schmelzbildung:

- [1] C. Kröger, Gemengereaktionen und Glasschmelze, *Glastech. Ber.* **25** (1952) 307-324
- [2] C. Kröger, G. Ziegler, Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen II, *Glastech. Ber.* **26** (1953) 346-353
- [3] C. Kröger, G. Ziegler, Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen III, *Glastech. Ber.* **27** (1954) 199-212
- [4] C. Kröger, F. Marvan, Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen IV, *Glastech. Ber.* **28** (1955) 51-57
- [5] C. Kröger, F. Marvan, Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen V, *Glastech. Ber.* **28** (1955) 89-98
- [6] C. Kröger, I. Blömer, Über die Phasenneubildung bei den unter Schmelzbildung verlaufenden Umsetzungen im System $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$, *Z. anorg. allg. Chemie* **280** (1955) 51-64
- [7] C. Kröger, F. Marvan, Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen VI, *Glastech. Ber.* **29** (1956) 275-289
- [8] C. Kröger, Über die Geschwindigkeit, den Mechanismus und die Phasenneubildung bei den unter Schmelzbildung ablaufenden Festkörperreaktionen, *Glastech. Ber.* **30** (1957) 42-52
- [9] L. Riedel, Die Benetzung von Kalk und Quarz durch schmelzende Soda. Eine Phänomenologische Studie. *Glastech. Ber.* **35** (1962) 53-56
- [10] W. Buss, Erhitzungsmikroskopische Untersuchung von Vorgängen in Glasschmelzen mit und ohne Sulfat, *Glastech. Ber.* **35** (1962) 167-176
- [11] W.F. Wilburn, S.A. Metcalfe, R.S. Warburton, Differential thermal analysis, differential thermogravimetric analysis, and high temperature microscopy of reactions between the major components of a sheet glass batch, *Glass Technol.* **6** (1965) 107-114
- [12] K. Kautz, Bildung von Reaktionsprodukten beim Aufheizen von Glasgemengen, *Glastech. Ber.* **42** (1969) 244 – 250
- [13] J.A. Buntig, B.H. Bieler, Batch-free time versus crucible volume in glass melting, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **48** (1969) 781-785
- [14] M. Daniels, Einschmelzverhalten von Glasgemengen, *Glastech. Ber.* **46** (1973) 40 – 46
- [15] P. Costa, Untersuchungen des Einschmelzverhaltens von pelletiertem Gemenge zur Glasherstellung, *Glastech. Ber.* **50** (1977) 10-18
- [16] B. H. Bieler, Melting characteristics of four types of soda-lime glass batch, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **64** (1985) 1481-1484
- [17] C.A. Sheckler, D.R. Dinger, Effect of particle size distribution on the melting of soda-lime-silica-glass, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 24-30

- [18] E. de Kever, G.H. Frischat, Influence of batch moisture and atmosphere on the melting behavior of As₂O₃- and Sb₂O₃-containing glasses, *Glastech. Ber.* **65** (1992) 64 - 66
- [19] R. Conradt, P. Suwannathada, P. Pimkhaokham, Local temperature distribution and primary melt formation in a melting batch heap, *Glastech. Ber.* **67** (1994) 103 – 113
- [20] O. Dubois, R. Conradt, Untersuchungen lokaler und weiträumiger kinetischer Vorgänge beim Einschmelzen von Gemengen mit und ohne Scherben, *Kurzf. 76. Glastechn. Tagung, Bad Soden* (2002) 81-84.
- [21] M. Cerchez, E. Trifu, Another interpretation of the batch melting mechanism, *Glass Technol.* **43C** (2002) 1-3
- [22] H. Scholze, Der Einfluß von Viskosität und Oberflächenspannung auf erhit- zungsmikroskopische Messungen an Gläsern. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 39 (1962) 63-68
- [23] R. Görke, K.-J. Leers, Automatisierung eines Erhitzungsmikroskops mit Hilfe digitaler Bildverarbeitung, *Keram. Zeitschr.* **48** (1996) 300-305

Thermodynamik, Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit:

- [24] C. Kröger, H. Eligehausen, Über das Wärmeleitvermögen des einschmelzen- den Glasgemenges, *Glastech. Ber.* **32** (1959) 362-373
- [25] P. Zehner, E.U. Schlünder, Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen, *Chem.-Ing.-Tech.* **42** (1970) 933-941
- [26] P. Hrma, Thermodynamics of batch melting process, *Glastech. Ber.* **55** (1982) 138-150
- [27] R. Conradt, P. Pimkhaokham, An easy-to-apply method to estimate the heat demand for melting technical silicate glasses, *Glastech. Ber.* **63K** (1990) 134 - 143
- [28] A.J. Faber, R.G. Beerkens, H. de Waal, Thermal behaviour of glass batch on batch heating, *Glastech. Ber.* **65** (1992) 177-185
- [29] S. Baumann, W. Wilsmann, R. Conradt, Calorimetric determination of the heat consumption of batch melting reactions, *Proc. 5th ESG Conf. Prague, Czech Republic*, (1999) A2-2 – A2-9
- [30] N.S. Kham, R. Conradt, Caloric and kinetic characterization of glass batches, *Abstracts, 6th Int. Conf. on Advances in Fusion and Processing of Glass, Ulm Germany* (2000) 187-190
- [31] R. Conradt, A generic approach to the relation between pull rate and energy consumption of glas furnaces, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **73 C2** (2000) 252-261
- [32] N. Samkham, R. Conradt, Einfluß der Primärschmelzbildung auf die Kohle- Sulfat-Reaktion im Gemenge, *Kurzf. 73. Glastech. Tagung, Halle* (1999) 228- 236
- [33] R. Conradt, Einfluss der Umsatzgeschwindigkeit von Gemengen auf den Wir- kungsgrad einer Wanne, *Kurzf. 76. Glastech. Tagung, Bad Soden* (2002) 78- 80

Modelle (Computational Fluid Dynamics)

Übersicht:

- [34] W.S. Kuhn, Mathematical modelling of batch melting in glass tanks, in: H. Loch, D. Krause (Eds.) *Mathematical simulation in glass technology*, Springer Berlin (2002), 73-125

1D und 2D Simulationen

- [35] H. Fuhrmann, Beitrag zur näherungsweise Berechnung des Abschmelzens von Glasgemengeschieden, *Glastech. Ber.* **46** (1973) 201-208
- [36] H. Mase, K. Oda, Mathematical model of glass tank furnace with batch melting process, *J. Non-Cryst. Solids* **38&39** (1980) 807-812
- [37] P. Schill, Mathematisches Modell des Abschmelzens der Gemengeschiede in vollelektrischen Öfen, *Glastech. Ber.* **56K** (1983) 179 -184
- [38] G. Hilbig, H. Kirmße, Das Temperaturfeld im Gemengekeil brennstoffbeheizter Glasschmelzwannen, *Glastech. Ber.* **59** (1986) 169-173
- [39] X. Wu, R. Viskanta, Modelling of the heat transfer in the melting of the glass batch, *J. Non-Cryst. Solids* **80** (1986) 613-622
- [40] A. Ungarn, R. Viskanta, Melting behavior of continuously charged loose batch blankets in glass melting furnaces, *Glastech. Ber.* **59** (1986) 279-291

3D-Simulationen

- [41] H. de Waal, Mathematical modeling of the glass melting process, *Glastech. Ber.* **63K** (1990)1-18
- [42] H. Nagao, M. Wada, Three dimensional numerical simulation for visualization of fluid flow, *Ceramic Transactions Vol. 29*, AcerS, Westerville OH, USA (1993) 619-636
- [43] R. Viskanta, Review of three-dimensional mathematical modeling of glass melting, *J. Non-Cryst. Solids* **177** (1994) 347 –362
- [44] C.Q. Jian, A. Dutta, A. Mukhopadhyay, CFD applications in glass melting systems, *Proc. 19th ICG Conf. Extended abstracts*, Edinburgh Scotland (2001) 125-126
- [45] M. Petrick, S.-L. Chang, B. Golchert, J. Shell, J. McGaughey, C. Jian, W. Anderson, R. Viskanta, R. Cook, Coupled combustion space/glass melt furnace simulation, *Ceram. Eng. Sci. Procs. Vol. 22*, AcerS, Westerville OH, USA (2001) 247 - 264
- [46] A. Möller, C.Berndhäuser, W. Muschik, Zur Modellierung von Glasschmelzen und Glasformgebung, Vortrag auf dem FA 1 der DGG, Freiburg 20.11.2002

Gemengerheologie

- [47] O. Verheijen, R. Bauer, R. Beerkens, The behaviour of glass batches in industrial furnaces, *Kurzf. 72. Glastech. Tagung*, Münster (1998) 186 – 190