

## HVG-Mitteilung Nr. 2096

### Schaumbekämpfung bei der Glasschmelze

K. Al Hamdan, H. Hessenkemper, Institut für Keramik, TU-Bergakademie Freiberg  
H. Mahrenholtz, Linde AG, Unterschleißheim

Vortrag im Fachausschuss III der DGG am 12. Oktober 2005 in Würzburg

#### 1. Einleitung

Zum Abschluss der Gemengereaktionen bilden sich Schmelzen und die noch freigesetzten Gase bilden sehr viele Blasen, einen Schaum, der als Reaktionsschaum bezeichnet wird. In diesem Schaum sind gute Voraussetzungen für einen Stoffaustausch zwischen Gasphase und Schmelze vorhanden /1/. Diese Schaumbildung im Einschmelzbereich z. B. bei der Braunglasherstellung (Bildung des Amber-Chromophors) ist sehr nützlich. Unerwünscht aber ist eine späte Schaumentstehung, z. B. während der Läuterung, die auf Sulfid-Sulfat-Reaktionen (Braunscherbenanteil im Weißglas), nicht optimierte Läutermittelmenge oder Veränderungen der Ofenatmosphäre, z.B. der H<sub>2</sub>O-Partialdruck (Oxyfuel), u.a. zurückzuführen ist. Dieser Schaum behindert die Wärmeübertragung von der Flamme auf das Glasbad /2/. Das führt zur Absenkung der Temperatur im Glasbad und muss durch eine Erhöhung der Temperatur im Oberofen kompensiert werden um eine gleiche Schmelzleistung zu gewährleisten. Das erhöht die Korrosion des Gewölbes und an der Spülkante und kann Qualitätsprobleme verursachen. In der Praxis ist die Schaumbildung bei hoch belasteten Wannen oft zu beobachten. Deshalb könnte die Schaumbekämpfung mit Zusatzstoffen dazu beitragen, Energie zu sparen, die Korrosion durch Temperaturabsenkung zu minimieren und eine gute Produktion zu gewährleisten. Die Schaumentstehung und die Schaumstabilität wurden bereits in der Vergangenheit von /3/ und /4/ untersucht. Von wesentlicher Bedeutung für die Schaumstabilität sind die Viskosität, die Oberflächenspannung der Schmelze, die Temperatur und die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre. Diese Faktoren beeinflussen sich gegenseitig, mit der Änderung eines Parameters ändern sich auch die anderen Parameter, die durch die Komplexität des Glasschmelzprozesses quantitativ nicht kalkulierbar sind. Im Rahmen eines Projektes wurden Möglichkeiten der zuverlässigen Erkennung von Schaum auf Glasschmelzen sowie der Zerstörung des Schaums unabhängig von den oben genannten Einflussparametern und die stattfindenden Vorgänge innerhalb des Schaums, untersucht. Es wurden Laborversuche und Versuche an einem halbindustriellen Schmelzaggregat der TU Bergakademie Freiberg zur Schaumbekämpfung durchgeführt. Die technische Realisierung der Ergebnisse dieses Projektes wurde von der Firma STG GmbH Cottbus umgesetzt. Die Versuche zur Schaumerkennung mittels Mikrowelle und Ultraschall wurden von der Firma Sitec GmbH durchgeführt. Die Bilderfassung wurde von den Firmen STG GmbH Cottbus und DPT GmbH durchgeführt.

#### 2. Laborversuche

Im Labor wurden Versuche zum Einfluss der Temperatur, von Gasen und Chemikalien sowie durch Bubbling auf die Lebensdauer der Lamelle und des Schaums durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurde eine Laborapparatur entwickelt. Der Versuchsaufbau ermöglicht die reproduzierbare, maschinelle Erzeugung einer Glaslamelle.

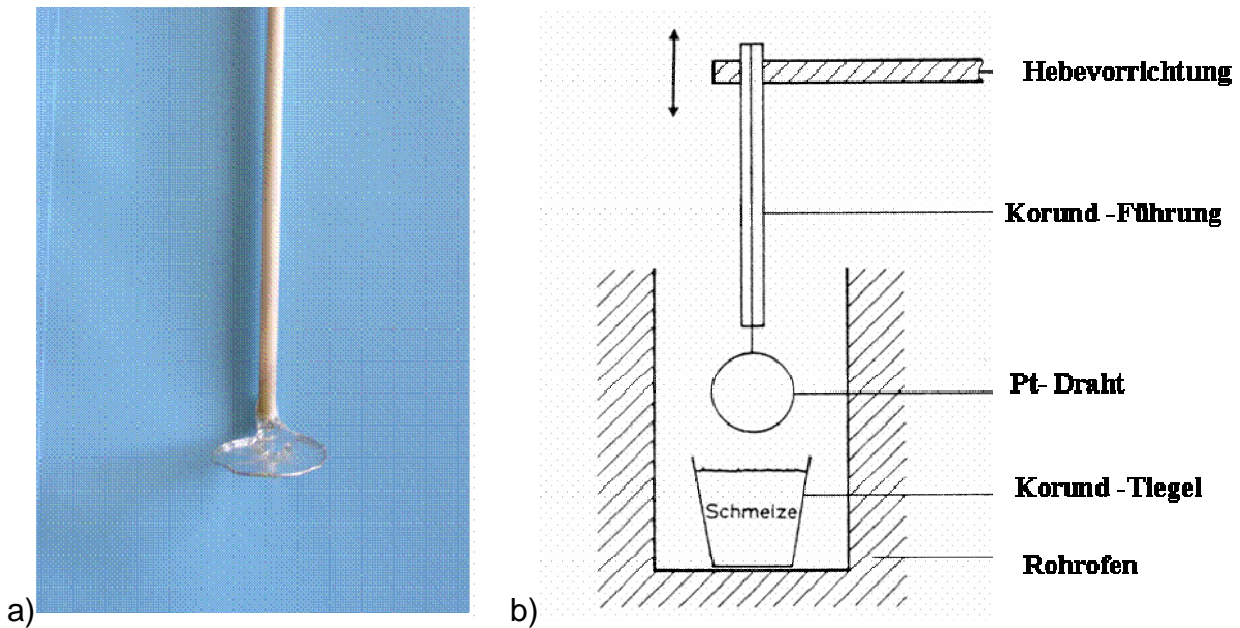


Bild 1: a) Ringförmiger Platindraht und b) Versuchsaufbau für Glaslamellenversuche.

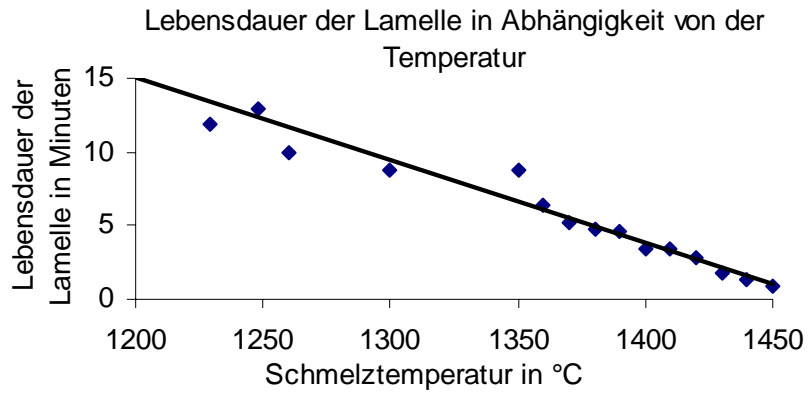
Der Ofen ist vollständig geschlossen, nur in der Ofenabdeckung sind Bohrungen für Thermoelement, für die Eindüsung von Gasen und Chemikalien sowie für die Führung des Platin-Drahtes (Bügel) und ein Schauloch für die Beobachtung vorhanden. Für die kontinuierliche in-situ Überwachung des Versuchs, insbesondere der Lamelle und des Schaums, wird eine CCD-Kamera eingesetzt. Die Apparatur ist in Bild 1 zu sehen. Zur Durchführung der Lamellenversuche wurden weiße Behälterglasscherben verwendet, aber für die Schaumversuche im Labor Mischscherben (40% Weißscherben und 60 % Braunscherben), um eine möglichst reale Schaumsituation zu betrachten. Die Versuche wurden zuerst unter Luftatmosphäre und anschließend unter Rauchgasatmosphäre (1 % O<sub>2</sub>, 12 % CO<sub>2</sub>, 87 % N<sub>2</sub>) durchgeführt.

## 2.1. Einfluss der Temperatur auf die Lebensdauer der Lamelle und des Schaums

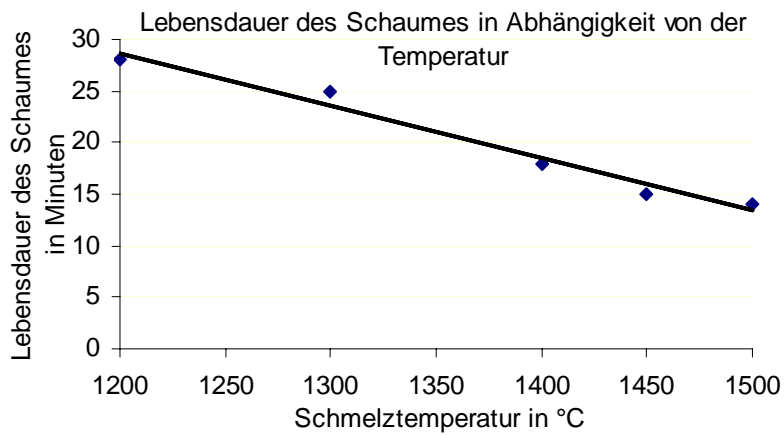
In der aufgebauten Apparatur wurden Scherben bei bestimmter Temperatur geschmolzen. Nach 20 Minuten Schmelzzeit entwickelte sich eine halbkugelige Schaumschicht auf der Glasschmelzoberfläche. Die Schaumschicht wurde bis zur totalen Auflösung beobachtet. Dieser Vorgang wurde bei verschiedenen Temperaturen bei Lamellen- und Schaumversuchen wiederholt. Zwar zeigen die Laborversuche (Bild 2), dass die Temperatur auf die Lebensdauer der Glaslamelle einen Einfluss hat, aber der Einfluss auf die Schaumstabilität war deutlich geringer. Der Grund liegt darin, dass die Schaumschicht (mehrere Lamellen aufeinander und nebeneinander) eine wärmeisolierende Schicht darstellt. Sie reagiert auf die Temperaturänderung langsamer.

## 2.2. Test der Eindüsung von Pulvern, Lösungen oder Gasen

Nach der Bildung der Schaumschicht wurde dieser Schaum durch die Eindüsung von ausgewählten Zusatzstoffen ( Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, Zucker, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Glasmehl, Sand) und Gasen ( SO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, Formiergas, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) bei konstanter Temperatur destabilisiert. Eine Ergebnisübersicht zu den Laborversuchen unter Luftatmosphäre und Rauchgasatmosphäre ist in den Bildern 3 und 4 und der Tabelle 1 zu sehen.



a)



b)

Bild 2: Lebensdauer a) von Lamellen und b) von Schaum in Abhängigkeit von der Temperatur.

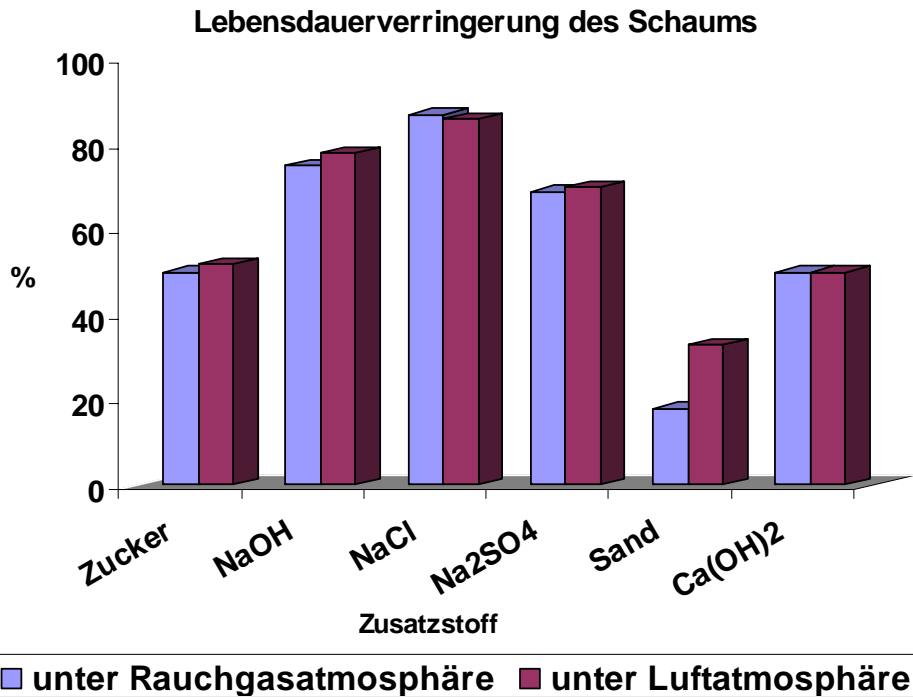


Bild 3: Lebensdauererringerung in % durch Zusatzstoffe .

### **3. Umsetzung der Laborofenuntersuchungen auf das halbindustrielle Schmelzaggregat**

Die Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen wurden auf das halbindustrielle Schmelzaggregat übertragen. Dafür wurden 20 kg Scherben pro Versuch bei möglichst konstanter Oberofentemperatur und Schmelzbadtemperatur (1400 °C / 1300 °C) geschmolzen. Die Einhaltung der Temperaturen der Laborversuche von 1500 °C/1370 °C war aus technischen Gründen nicht möglich. Nach der Einschmelzphase der Scherben entwickelte sich eine Schaumschicht von durchschnittlich 7 cm. Im Anschluss daran wurden die gewählten Zusatzstoffe eingebracht. Zur Anwendung kam dabei eine Hilfslösung. Dazu wurde ein Stahlrohr (ungekühlt) mit der Druckluft gekoppelt und mit großen Mengen an Zusatzstoff beladen und dieser eingetragen. Der Zusatzstoff gelangte mit hohem Druck auf die Schaumfläche, versank darin und die Stabilität bis zum Verschwinden der Schaumschicht wurde aufgenommen und mit dem Nullversuch verglichen. Das Eindüsen wurden dabei kontinuierlich mit einer wassergekühlten Kamera- lanze der STG GmbH Cottbus verfolgt und aufgezeichnet. Die Gase wurden seitlich über separate Anschlüsse zugeführt. Zu den gewählten Zusatzstoffen und Gasen gehören  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ , Zucker,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Mischgas ( $\text{O}_2/\text{H}_2$ ). Diese Stoffe hatten bei den Laborversuchen einen Einfluss auf die Schaumdestabilisierung gezeigt. Aus Kosten und zeitlichen Gründen wurde der flächenspezifische Verbrauch zunächst nicht optimiert, sondern geschätzt. Um den Verlust bei der Eindüsung der Stoffe zu kompensieren, wurde ein viel größerer flächenspezifischer Verbrauch an Zusatzstoffen bei den Versuchen im halbindustriellen Schmelzaggregat als bei den Laborversuchen eingesetzt. Im Gegensatz dazu war der flächenspezifische Verbrauch an  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2$  im Schmelzaggregat aus anlagentechnischen Gründen viel geringer angesetzt als bei den Laborversuchen. Bei den Untersuchungen des Einflusses des Bubblings auf die Schaumzerstörung wurde bei zwei Versuchen Mischgas ( $\text{O}_2/\text{H}_2$ ) über die Bubblingsdüsen eingedüst. Dabei kam es zu regelmäßigen Knallgasexplosionen, welche durch eine Schallemissionsanalyse nachgewiesen werden konnten. Trotz der Schwankung in der Oberofentemperatur (1330 °C-1420 °C) und Glasbadtemperatur (1287 °C-1322 °C) können die Schmelzaggregatsergebnisse die Laborergebnisse bestätigen, Tabelle 1 und Bild 5.

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Ergebnisse der Laborversuche und Schmelzaggregatversuche weitgehend miteinander übereinstimmen. Es zeigte sich, dass sich im Schmelzaggregat eine Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$  als wirkungsvoll ergab. Die Lebensdauer des Schaums über die Zeit konnte bei den Versuchen reduziert werden. Die Erklärung der besseren Wirkung des Stickstoffes auf die Destabilisierung des Schaums bei dem Schmelzaggregatsversuch ist wahrscheinlich auf die Überdosierung des Durchflusses bei den Laborversuchen zurückzuführen.

### **4. Einfluss HyFine™ – Bubbling mit $\text{H}_2$ plus $\text{O}_2$ auf die Schaumdestabilisierung und Restquarzlösung beim Glasschmelzprozess**

Von dem Bubbling der Glasschmelze mit  $\text{O}_2/\text{H}_2$  wird nicht nur die Erzeugung von erzwungenen Konvektionsströmungen (auch durch die zusätzliche Erwärmung) erwartet, sondern auch die Entstehung von Druckunterschieden in der Glasschmelze durch Schallwellen (erzeugt durch die Explosionen). Diese führte zur Beschleunigung der Restquarzlösung und Destabilisierung des Schaums beim Glasschmelzprozess.

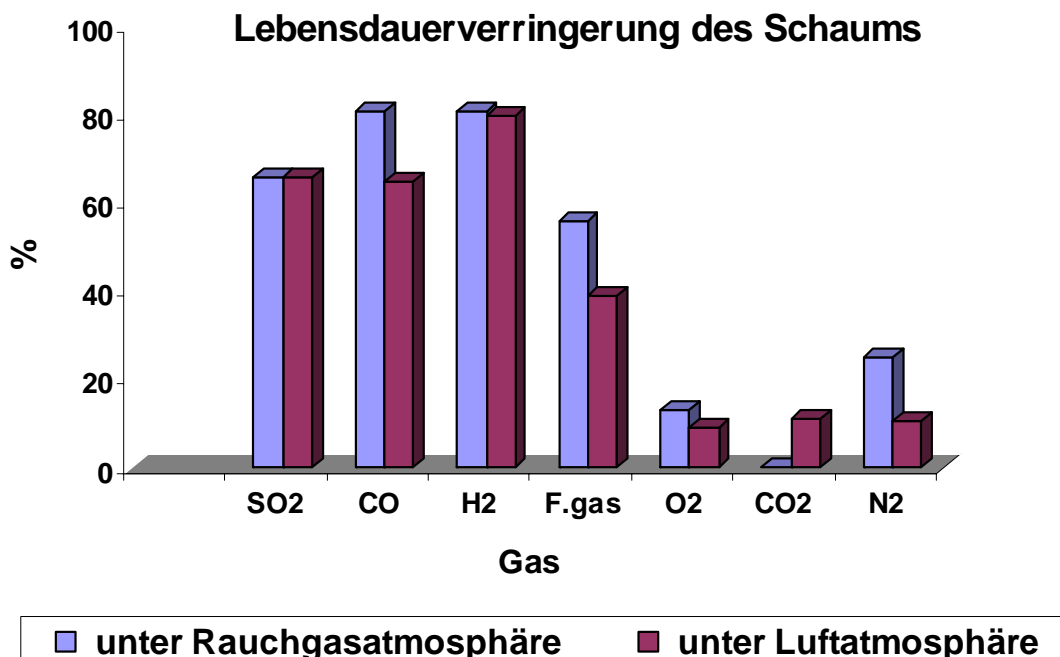


Bild 4: Lebensdauer-Verzögerung in % durch Einblasen von Gasen.

Zusatzstoff/ Gas	Zugabe in g/m <sup>2</sup> bei Gas in l/h	Lebens- dauer- verzögerung der Lamelle unter Luftatm. im Labor in %	Zugabe in g/m <sup>2</sup> bei Gas in l/h	Lebensdauer- verzögerung des Schaums unter Luftatm. im Labor in %	Lebensdauer- verzögerung des Schaums unter Rauch- gasatm. im Labor in %	Zugabe in g/m <sup>2</sup> bei Gas in l/h	Lebens- dauer- verzögerung des Schaums im Aggregat in %
Zucker (fein)	265	sofort	265	52	50	588	43
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	106	sofort	106	70	69	333	74
NaCl	265	sofort	265	86	87	555	86
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>		-		-	-	40/80	43
SO <sub>2</sub>	1770	90	1770	66	66	666,7	43
N <sub>2</sub>	8850	74	8850	10,5	25	5333	57

Tabelle 1: Vergleich der Schmelzaggregatsergebnisse mit den Laborergebnissen.

Während bei zwei Versuchen mit H<sub>2</sub> Plus O<sub>2</sub> (40:80 l/h) gebubbelt wurde, wurde in einem Vergleichsversuch mit O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> gebubbelt. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche des Bubbling im halbindustriellen Schmelzaggregat sind in Tabelle 2 und Bild 6 zusammengefasst. Die Destabilisierung des Schaums durch Bubbling mit H<sub>2</sub> Plus O<sub>2</sub> sollte durch zwei Effekte erzeugt werden: Eine mechanische Zerstörung der Schaumschicht und eine chemisch induzierte. Die chemisch induzierte könnte dadurch entstehen, dass das Reaktionsprodukt der Blase, Wasserdampf, sich schnell aus der umgebenden Schmelze unter Bildung von NaOH verändert. In Kontakt mit der entkalkisierten Lamelle würde ein Alkalirücktransport möglich sein mit einer deutlichen Lebensdauerreduzierung der Blase, die von der Viskosität der Lamelle abhängt. Das Bubbling mit Mischgas ist nicht nur für die Destabilisierung des Schaums hilfreich, sondern führt

auch zur Reduzierung der Restquarzlösezeit bzw. einer Steigerung der Schmelzleistung.

### 5. Schlussfolgerungen

- Die zur Pulvereindüsung verwendete Konstruktion, welche ein großes Aufnahmevermögen für die Chemikalien aufweist, ist ein geeignetes Mittel für die Eindüsung von pulverartigen Substanzen in das kleine Schmelzaggregat, bedarf aber noch konstruktiver Verbesserungen.
- Die Umsetzung der Laborofenuntersuchungen auf das halbindustrielle Schmelzaggregat hat unter den gegebenen Bedingungen die Laborergebnisse größtenteils bestätigt.
- Aus Zeit und Aufwandsgründen war es nicht möglich die Ergebnisse auf ihre Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Sowohl die Laborversuche als auch die Versuche am halbindustriellen Schmelzaggregat haben gezeigt, dass die gezielte Zuführung bestimmter Gase wie  $N_2$  und  $SO_2$  oder die Eindüsung bestimmter Chemikalien wie  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$  bzw. der Auftrag bestimmter reduzierender Substanzen wie Zucker auf die Schaumoberfläche einen Einfluss auf die Destabilisierung des Schaums und keine nachweisbare Wirkung auf die Glaszusammensetzung haben.
- Die Schaumdestabilisierung und die Beschleunigung der Restquarzlösung beim Glasschmelzprozess über das Bubbling mit  $H_2$  plus  $O_2$  ist möglich.

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft für die Bereitstellung der Mittel im Programm ProInno (Projekt KF 0429902KLF3).

### 6. Literatur

- [1] Ortman, L.: Zum Einfluss von Sauerstoff und Schwefel auf polyvalente Elemente in AES -Gemenge- und AES -Scherbensmelzen. Dissertation TU Bergakademie Freiberg, 1999.
- [2] Trier, W.: Wärmeübergang zwischen Flamme und Glasbad in Glasschmelzwannenöfen. Glastechn. Ber. 36 (1963) S. 73-86.
- [3] Kappel, J., Conradt, R., Scholze, H.: Foaming behaviour on glass melts. Glastechn. Ber. 60 (1987) Nr.6, S. 189 - 201.
- [4] Laimböck, P.: Foaming of Glass Melts. Dissertation TU Eindhoven, 1998.

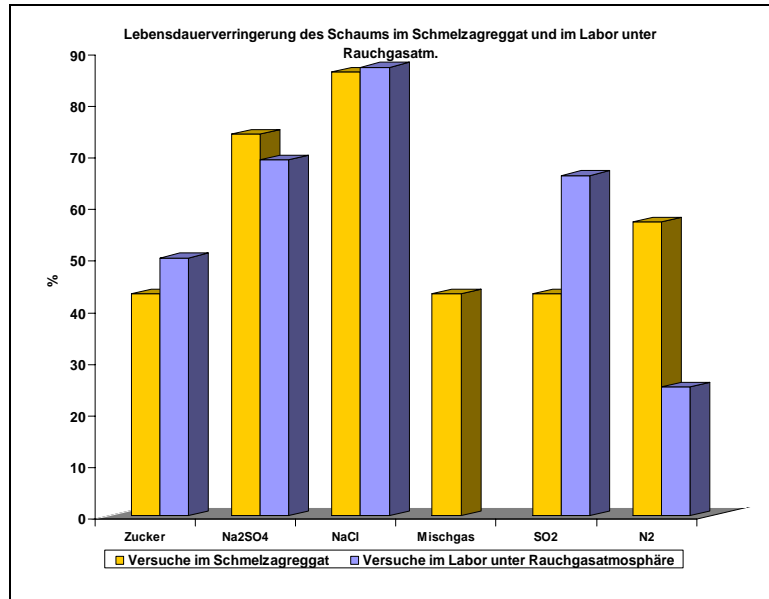


Bild 5: Lebensdauer des Schaumes im Vergleich von Labor und Schmelzaggregat.

Bezeichnung	Lebensdauer/Minute	Verringerung der Lebensdauer in %	Bubblinggas in l/h
Vergleichsversuch	35	-	Bub. mit O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> plus O <sub>2</sub> (HyFineTM)	20	43	Bub. mit O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 40/80
H <sub>2</sub> plus O <sub>2</sub> (HyFineTM)	18	49	Bub. mit O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 40/80

Tabelle 2: Vergleich der Lebensdauer des Schaums bei unterschiedlichem Bubblingregime.

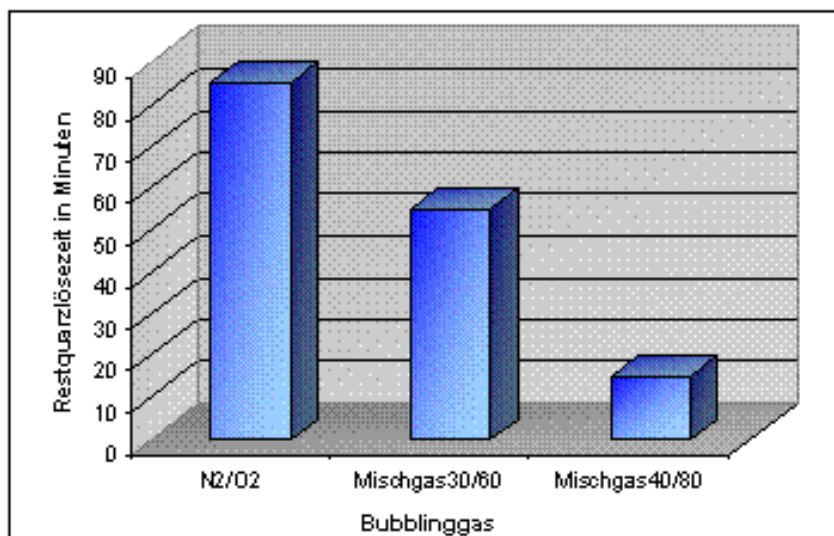


Bild 6: Restquarzlösezeit bei unterschiedlichem Bubblingregime.