

## HVG-Mitteilung Nr. 2111

Untersuchung der Verdampfung aus Borosilicatschmelzen bei vermindertem Druck

D. Dacko, R. Conradt, Institut für Gesteinshüttenkunde, Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe, Aachen

Vortrag auf der DGG-Jahrestagung am 13. Juni 2006 in Dresden

### Zusammenfassung

Das Verständnis von Verdampfungsvorgängen aus Glasschmelzen spielt für die Auslegung technischer Prozesse eine wichtige Rolle. Verdampfungsvorgänge führen zu primären Schadstoffemissionen, reduzieren die Standzeiten der Schmelzaggregate und führen zu Inhomogenitäten im Produkt. In der Literatur liegen zahlreiche Untersuchungen zu diesem Thema vor. Sie betreffen zum einen die Verdampfung ins Hochvakuum, zum anderen die Vorgänge bei Normaldruck. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der Einfluss des Druckes im Bereich moderater Unterdrücke von 200 bis 1000 mbar. Dieser Bereich ist für die Anwendung der sog. Unterdruckläuterung besonders interessant. Mit dieser Technik gelingt es prinzipiell, Gläser im großtechnischen Maßstab innerhalb kurzer Verweilzeiten blasenfrei zu erschmelzen. Allerdings ist eine sichere Beurteilung der bei Unterdruck zu erwartenden Verdampfung unerlässlich. Grundlegende Arbeiten zu diesem Thema waren bisher nicht verfügbar.

Die vorliegende Arbeit liefert Aussagen zu den unter besonders komplizierten Mechanismen verdampfenden Borosilicatglasschmelzen. Dabei wurde die Glaszusammensetzung systematisch vom binären  $B_2O_3$ - $SiO_2$ -System bis hin zu solchen quaternären Systemen variiert, die als Repräsentanten bestimmter technischer Gläser gelten können. Die Verdampfung aus Borosilicatglasschmelzen setzt mit sehr hohen Raten ein, erreicht aber bereits nach spätestens 1 h einen stationären Zustand deutlich geringerer und konstanter Raten. Dabei nimmt der anfängliche Verdampfungsverlust mit fallendem Druck – insbesondere bei hohen Temperaturen – stark zu, während die stationären Verdampfungsraten keine signifikante Druckabhängigkeit erkennen lassen. Bei  $Na_2O$ -freien Schmelzen kommt die Verdampfung nach anfänglich hohen Verlusten praktisch ganz zum Erliegen. In  $Na_2O$ -haltigen Schmelzen dagegen werden relativ hohe stationäre Raten gefunden; sie wachsen mit zunehmendem  $Na_2O$ -Gehalt stark an. Bei einem Wassergehalt der Atmosphäre von 4 % verdampft, nahezu unabhängig vom Na : B-Verhältnis der Ausgangschmelze, im stationären Zustand  $Na_2O$  und  $B_2O_3$  in annähernd äquimolarem Verhältnis.

Die Ergebnisse wurden im Rahmen eines von der DFG geförderten Projektes (Co-249/6-1) gewonnen.

### Zielsetzung

Ziel der Arbeiten war die physikalische und chemische Charakterisierung der Verdampfungsmechanismen aus Borosilicatglasschmelzen unter dem Einfluss einer anströmenden Atmosphäre. Neben den Abhängigkeiten von chemischer Zusammensetzung der Gläser, Expositionszeit und –temperatur wurde hier insbesondere der Einfluss des Gesamtdruckes über der Schmelze im Bereich von 200 bis 1000 mbar untersucht. Bisher liegen nur Untersuchungen für Normaldruck und Hochvakuum vor. Daneben wird der Einfluss des im Glas zuvor gelösten Wassers berücksichtigt.

## Untersuchungsmethoden

Der erste Teil der Untersuchung, über den hier berichtet wird, wurde nach der sogenannten Mitführmethode durchgeführt. Hierzu wurde zunächst eine Mitführrapparat aufgebaut, die es erlaubt, definierte Strömungsbedingungen wasserdampfhaltiger Atmosphären bei Unterdruck zu realisieren. Die Mitführanlage besteht aus einem horizontalen Rohrofen, der mit einem PtRh-Rohr ausgestattet ist. PtRh-Material wurde freundlicherweise von Fa. SCHOTT zur Verfügung gestellt. Die Glasschmelze wurde in bis exakt zum Rand befüllten Pt-Schiffchen in die isotherme Zone des Ofens eingebracht und einer strömenden Atmosphäre ausgesetzt. Strömungsgeschwindigkeit und Gesamtdruck wurden über ein System von Ventilen eingestellt. Für weitere Untersuchungen wurde auch ein bei Unterdruck betreibbarer Beobachtungsofen aufgebaut, in dem Entstehung, Wachstum und Resorption von Blasen in der Schmelze visuell verfolgt werden können.

## Ergebnisse

In Tabelle 1 sind die nominellen und durch chemische Analyse (Röntgenfluoreszenz; Bor: nasschemisch; H<sub>2</sub>O: IR-spektroskopisch) bestimmten Zusammensetzungen der untersuchten Gläser dargestellt. Sie wurden aus den Rohstoffen Quarzglas (Herasil), sowie H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Reinheit 2.5), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Reinheit 2.5) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Reinheit 4.0) hergestellt. Bedingt durch die besonders hohe Verdampfungsneigung während des Einschmelzens der Rohstoffe war der Einsatz eines Überschusses an H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erforderlich, der zuvor experimentell ermittelt wurde. Die verbleibende Abweichung zur nominellen Zusammensetzung ist gering.

Einige Gläser wurden gezielt mit unterschiedlichen Gehalten an gelöstem Wasser präpariert. Bei der qualitativen Bestimmung der Wassergehalte mittels IR-Spektroskopie ergaben sich aber Unsicherheiten, da die Extinktionskoeffizienten der Wasserbanden für den Zusammensetzungsbereich der untersuchten Gläser nicht bekannt sind. Im vorliegenden Projekt wurden vorläufig die für die Kalknatronsilicatgläser bestens bekannten Koeffizienten verwandt.

Glasgries wurde in Pt-Schiffchen eingewogen, glattgeschmolzen und anschließend 1, 2 und 3 h lang einer anströmenden Atmosphäre (19 ± 5 l/h NTP, Luft + H<sub>2</sub>O) bei 1400, 1500 bzw. 1600 °C und 0.2, 0.4 bzw. 1.0 bar Gesamtdruck ausgesetzt. Die Versuche wurden in einem horizontalen Rohrofen in einem PtRh-Rohr durchgeführt. Der Massenverlust sowie das Na : B-Verhältnis der aufgefangenen Verdampfungsprodukte wurde bestimmt. Jeder Versuch wurde mindestens einmal wiederholt.

Zeitlicher Verlauf der Verdampfung: Allen Experimenten gemeinsam ist ein sehr hoher Verdampfungsverlust während der ersten Stunde des Exposition, dem sich eine Phase mit meist deutlich geringerer und vor allem konstanter Verdampfungsrate anschließt. Aus früheren Versuchen bei Normaldruck [1-7] ist bekannt, dass dieser Effekt auf eine Anreicherung der Komponente SiO<sub>2</sub> an der Oberfläche der Schmelze zurückzuführen ist. Der Effekt ist besonders ausgeprägt bei den SiO<sub>2</sub>-reichen, Na<sub>2</sub>O-freien Schmelzen (Bild 1).

Druckabhängigkeit der Verdampfung: Erwartungsgemäß führt eine Absenkung des Gesamtdruckes zu einer erheblichen Steigerung der Verdampfungsverluste. Der Effekt ist (mit Ausnahme der Schmelze mit 90 % SiO<sub>2</sub>) umso größer, je höher die Expositionstemperatur ist (Bilder 1 und 2). Allerdings reagiert vor allem der anfänglich hohe Massenver-

Glas	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	H <sub>2</sub> O ppm	B:Na	T <sub>g</sub> °C	T <sub>präp</sub> °C
B <sub>20</sub> S <sub>80</sub>	80.2	-	19.8	-	n.b.	0	716	1700
B <sub>10</sub> S <sub>90</sub>	90.5	-	9.6	-	n.b.	0	898	1700
N <sub>5</sub> B <sub>10</sub> S <sub>85</sub>	84.6	-	9.4	5.9	n.b.	2	612	1700
N <sub>10</sub> B <sub>10</sub> S <sub>80</sub>	79.5	-	9.3	11.2	n.b.	1	587	1600
N <sub>20</sub> B <sub>10</sub> S <sub>70</sub> (A)	68.7	-	9.4	21.9	99	½	551	1500
-"- , (B)	73.7	-	8.0	18.3	113	½	n.b.	1500
N <sub>10</sub> A <sub>3</sub> B <sub>10</sub> S <sub>77</sub> (A)	77.7	3.2	8.5	10.7	74	1	603	1500
-"- , (B)	77.2	2.7	9.4	10.7	155	1	n.b.	1500
N <sub>20</sub> A <sub>3</sub> B <sub>10</sub> S <sub>67</sub> (A)	67.1	2.9	7.3	22.7	68	½	541	1500
-"- , (B)	67.6	2.8	10.0	19.6	142	½	n.b.	1500

Tab. 1. Nominelle und durch chemische Analyse bestimmte Zusammensetzung der untersuchten Gläser (Massen-%); bei 0.04 bar (A) bzw. 0.21 bar -(B) Wasserdampfpartialdruck und 1500 °C konditionierte Gläser; zusätzliche Angaben: Wassergehalt in ppm, molares B : Na-Verhältnis, Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> sowie zur Herstellung angewandte Temperatur T<sub>präp</sub>.

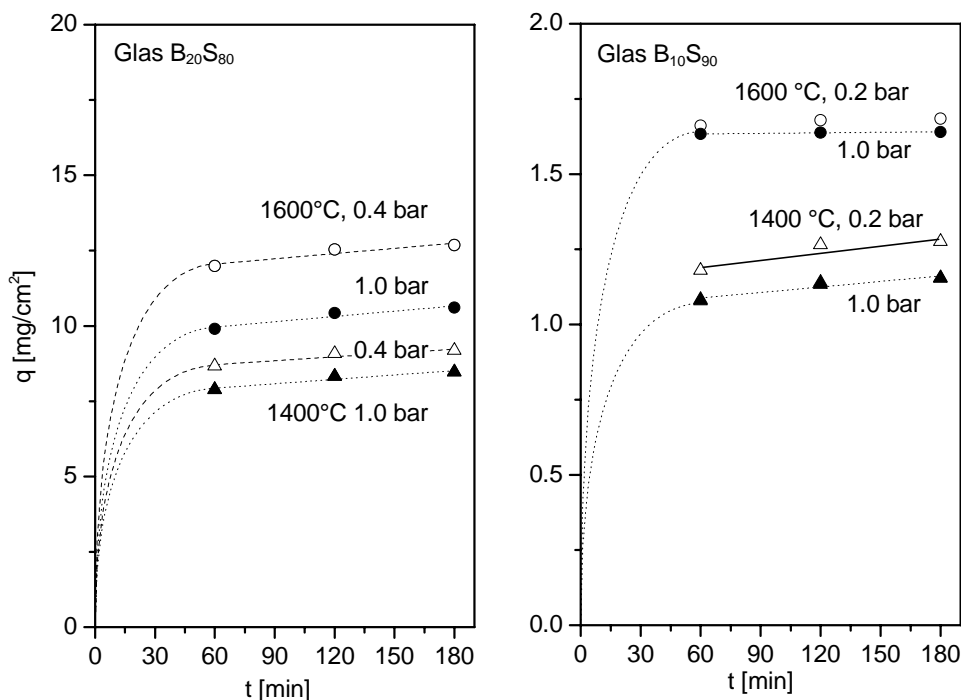


Bild. 1. Flächenbezogener Massenverlust  $q$  aus zwei binären B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Schmelzen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen als Funktion der Expositionszeit; Wasserdampfgehalt der anströmenden Atmosphäre: 4 %; Messpunkte und Ausgleichsgeraden; Kurven < 60 min: angepasstes quadratisches Polynom.

Glas	log a(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			log a(Na <sub>2</sub> O)		
	1400 °C	1500 °C	1600 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
B <sub>20</sub> S <sub>80</sub>	-0.62	-0.63	-0.65			
B <sub>10</sub> S <sub>90</sub>	-0.94	-0.95	-0.97			
N <sub>5</sub> B <sub>10</sub> S <sub>85</sub>	-1.10	-1.10	-1.10	-8.82	-8.06	-7.36
N <sub>10</sub> B <sub>10</sub> S <sub>80</sub>	-0.96	-0.92	-0.88	-6.94	-6.49	-6.08
N <sub>20</sub> B <sub>10</sub> S <sub>70</sub>	-0.72	-0.68	-0.64	-7.17	-6.72	-6.31
N <sub>10</sub> A <sub>3</sub> B <sub>10</sub> S <sub>77</sub>	-0.75	-0.66	-0.58	-7.82	-7.06	-6.36
N <sub>20</sub> A <sub>3</sub> B <sub>10</sub> S <sub>67</sub>	-0.67	-0.64	-0.62	-8.23	-7.93	-7.70

Tab. 2 Nach dem eigenen konstitutionellen Modell [9] berechnete Oxidaktivitäten in den untersuchten Schmelzen (experimentelle Daten zu ähnlichen Systemen siehe [10]).

lust empfindlich auf den Druck. Die stationären Verdampfungsraten dagegen zeigen keine signifikante Druckabhängigkeit. Der Verdampfungsprozess aus Borosilicatglasschmelzen im stationären Bereich ist also – im Gegensatz zur Situation bei Kalk-Natron-Silicatgläsern und Bleikristallgläsern (siehe z. B. [4]) – durch Transportprozesse in der Schmelze kontrolliert.

Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung: Den experimentellen Befunden wird eine theoretische Betrachtung vorangestellt. In Tabelle 2 sind die nach einem thermodynamischen Modell berechneten Oxidaktivitäten (sie stimmen mit Literaturdaten [8] zum System B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> gut überein) dargestellt. Die Aktivitäten **a** des Na<sub>2</sub>O variieren je nach Glaszusammensetzung und Temperatur um mehr als zwei Größenordnungen (das Modell sagt relativ geringe Na<sub>2</sub>O-Aktivitäten bei den Schmelzen mit äquimolarem B : Na-Verhältnis voraus.), diejenigen des B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dagegen nur wenig. Die an der Schmelzoberfläche anstehenden Gleichgewichtsdampfdrücke  $P_i^0$  der Bor- und Natriumspesies variieren mit  $\sqrt{a}$ . Die in Bild 1 gezeigten Unterschiede der Verdampfungsraten bei 10 bzw. 20 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt sind wesentlich größer als von den thermodynamischen Gegebenheiten her erwartet. Anwesenheit von Na<sub>2</sub>O in der Schmelze mit konstantem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt führt dazu, dass die stationären Verdampfungsraten relativ hoch bleiben und weit über den Anfangseffekt hinausreichende Verdampfungsverluste bewirken. Bild 3 zeigt, wie stark der Einsatz geringer Mengen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (im Austausch zu SiO<sub>2</sub>) den Verdampfungsmechanismus beeinflusst. Insbesondere wird bei der Schmelze mit äquimolarem B : Na-Verhältnis der Einfluss des Unterdrucks auf den Anfangsverlust durch die Anwesenheit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stark zurückgedrängt.

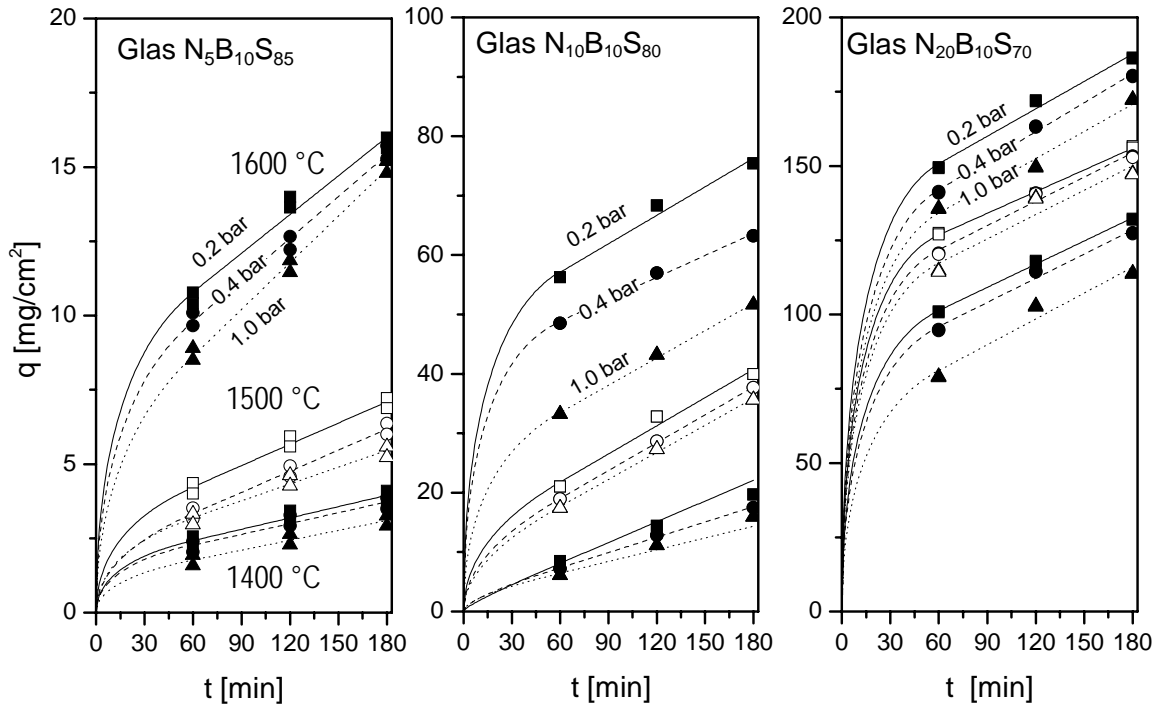


Bild 2. Flächenbezogener Massenverlust  $q$  dreier ternärer  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Schmelzen; Bedingungen wie Bild 1.

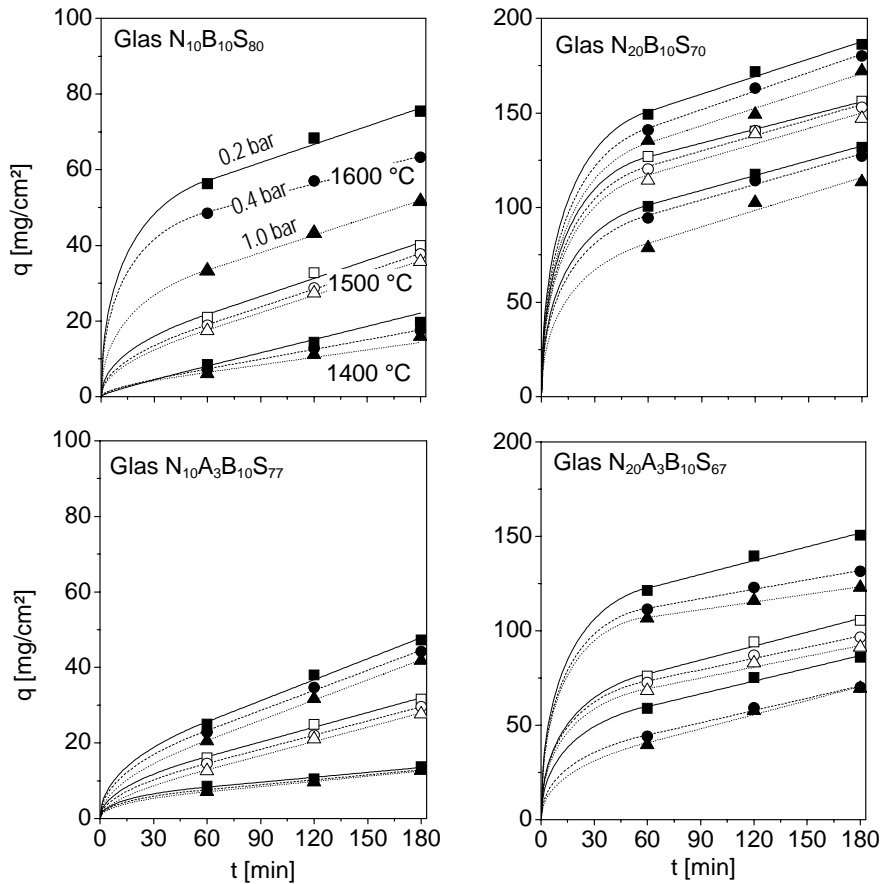


Bild 3. Vergleich der flächenbezogenen Massenverluste  $q$  bei Gläsern mit und ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Bedingungen wie Bild 1.

Konditionierung		(A): 4 % H <sub>2</sub> O	(B): 21 % H <sub>2</sub> O
Glas	bei P in bar	H <sub>2</sub> O in ppm	H <sub>2</sub> O in ppm
N <sub>10</sub> A <sub>3</sub> B <sub>10</sub> S <sub>77</sub>	vor dem Test	74	155
	1.0	73	153
	0.2	45	188
N <sub>20</sub> A <sub>3</sub> B <sub>10</sub> S <sub>67</sub>	vor dem Test	60	142
	1.0	63	111
	0.2	25	115

Tab. 3. IR-spektroskopisch bestimmte Wassergehalte der bei 0.04 bar (A) bzw. 0.21 bar (B) Wasserdampfpartialdruck konditionierten Gläser vor und nach Exposition im Mitführexperiment; Wasserdampfgehalt der anströmenden Atmosphäre: 4 bzw. 21 %.

Austausch von H<sub>2</sub>O zwischen Schmelze und Atmosphäre: Tabelle 3 zeigt die Veränderung des ursprünglich eingestellten Wassergehaltes der quaternären Gläser nach Exposition im Mitführexperiment bei 1400 °C. Die bei 4 % H<sub>2</sub>O, 1 bar, 1500 °C erschmolzenen Gläser zeigen nach Anströmen durch eine 4 % H<sub>2</sub>O enthaltende Atmosphäre bei 1 bar keine Veränderung des Wassergehaltes. Bei Unterdruck- Exposition dagegen nimmt der H<sub>2</sub>O-Gehalt der Schmelze deutlich ab. Die bei 21 % H<sub>2</sub>O, 1 bar, 1500 °C konditionierten Gläser zeigen nach Anströmen durch eine 21 % H<sub>2</sub>O enthaltende Atmosphäre ein uneinheitliches Bild: Die Schmelze mit einem B : Na-Verhältnis von 1 reichert sich bei Unterdruck mit Wasser an, während die Schmelze mit einem B : Na-Verhältnis von 0.5 Wasser abgibt. Der Effekt ist noch nicht verstanden.

Molares B : Na-Verhältnis im Dampf: Bei den Experimenten an ternären und quaternären Schmelzen variiert das B : Na-Verhältnis nur wenig im Intervall von 1.0 bis 1.2. Dabei treten Werte nahe 1 bei geringem Druck und bei Überschuss von Na<sub>2</sub>O (gegenüber B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in der Schmelze auf. Das Ergebnis zeigt, dass die vorherrschende Dampfspezies B : Na = 1 hat (nach früheren massenspektroskopischen Untersuchungen [11-12] NaBO<sub>2</sub>). Insbesondere bei Einstellen der stationären Verdampfungsrate dampft B und Na nur noch über diese Spezies ab.

### Anwendungsperspektiven; wirtschaftliche Verwertbarkeit

Die vorliegenden Ergebnisse liefern wesentliche Hinweise für die Unterdruckläuterung industrieller Borosilicatgläser. Dieses Verfahren ist zwar bisher noch durch ein von ASAHI aufrechterhaltenes, wenngleich nicht genutztes Patent, blockiert, kann aber in Zukunft bei der effizienten Schmelze sogenannter 3.3-Gläser (DURAN<sup>®</sup>, PYREX<sup>®</sup>) oder optischer Gläser eine Rolle spielen. Unterdruckanwendung führt zu verkürzten Prozesszeiten und erhöhter Glasqualität. Dies konnte durch zuvor nicht explizit genannte eigene Versuche im Beobachtungsofen demonstriert werden: Eine zuvor blasige Schmelze (200 g im Tiegel) lässt sich bei Anwendung von Unterdruck innerhalb weniger Minuten in einen

völlig blasenfreien Zustand überführen. Voraussetzung für die technische Anwendung der Unterdruckläuterung ist das Beherrschen der Verdampfungsverluste. Hier zeigen die vorliegenden Ergebnisse, dass bei Unterdruck prinzipiell keine erhöhten stationären Verdampfungsraten von der Oberfläche der Schmelze zu erwarten sind als in einer bei Normaldruck betriebenen Glasschmelzwanne. Untersuchungen zur Freisetzung von Na und B aus aufsteigenden Läuterblasen sind allerdings als wichtige Ergänzung zum o. g. Befund zu diskutieren; sie sind für zukünftige Arbeiten vorgesehen.

Als weitere wichtige Anwendungsperspektive wird auf das derzeit von der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie durchgeführte AiF-Projekt Nr. 13419 N „Emissionen gas- und staubförmiger Borverbindungen“ hingewiesen. In diesem Projekt geht es um die Emission von Borverbindungen aus Glasschmelzwannen.

## Literatur

- [1] Oldfield, L.F., Wright, R.D.: The volatilization of constituents from borosilicate glass at elevated temperatures. *Glass Technol.* 3 (1962) 59-68.
- [2] Shul'its, M.M.; Stolyarova, V.L.; Semenov, G.A.: A mass spectrometric study of thermodynamic properties of melts and glasses in the  $2\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -system. *Fiz. Khim. Stekla* 5 (1979) 42-51.
- [3] Wenzel, J.T.; Sanders, D.M.: Sodium and boron vaporisation from boric oxide and borosilicate glass melt. *Physics and chemistry of glasses* 23 (1982) 47-52.
- [4] Conradt, R.; Scholze, H.: Zur Verdampfung aus Glasschmelzen. *Glastechnische Berichte* 59 (1986) 34-52.
- [5] Petzold, A.; Ehrig, R.: Chemical aspects of evaporation processes of borosilicate glass melts: Effect of the composition on the evaporation of a sodium borosilicate glass. *Sprechsaal* 123 (1990) 1114-1116.
- [6] Petzold, A.; Ehrig, R.: Chemical aspects of evaporation processes of borosilicate glass melts. Part II: Effects of alumina content and type of alkali metals on evaporation in the system  $\text{R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (R = alkali metals). *Sprechsaal* 124 (1991) 95-98.
- [7] Ehrig, R.; Petzold, A.: Chemical aspects of evaporation processes of borosilicate glass melts Part III: action of atmospheric water vapor on the evaporation. *Sprechsaal* 124 (1991) 327-329.
- [8] Boike, M.; Hilpert, K.; Mueller, F.: Thermodynamic activities in boron-silica melts at 1475 K. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2809-2812.
- [9] Conradt, R.: Modeling of the thermochemical properties of multicomponent oxide melts. *Z. Metallkd.* 92 (2001) 1158-1162.
- [10] Stolyarova, V.L.; Ivanov, G.G.; Stolyar, S.V.: Vaporisation and thermodynamic properties of melts in the  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -system. *Glass. Phys. Chem.* 28 (2002) 112-116.
- [11] Randall, S.P.; Margrave, J.L.: Vapor equilibrium in the  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ -system at elevated temperatures. *J. Inorg. Nuclear Chem.* 16 (1960) 29-35.

- [12] Meschi, D.J.; Chupka, W.A.; Berkowitz, J.; Heterogeneous reactions studied by mass spectrometry. Reaction of  $B_2O_3(s)$  with  $H_2O(g)$ . J. Chem. Phys. 33 (1960) 530-533.