

Entwicklung eines Sensors für die Schwefelmessung im Schutzgas und der Zinnschmelze einer Floatkammer  
-Stand des Forschungsvorhabens IGF/AiF-Nr. 15986 BG-

### 1. Einleitung

Flachgläser werden heute zum weitaus größten Teil nach dem Float-Verfahren hergestellt. Das gilt insbesondere für die in der Automobilindustrie und im Baubereich eingesetzten Flachgläser. Das Float-Verfahren bietet bei einem hohen Automatisierungsgrad die Möglichkeit, Flachgläser in optischer Qualität mit qualitativ hochwertigen Oberflächen herzustellen. Die Qualität der Oberflächen ist von entscheidender Bedeutung für die Veredelung durch Beschichtung. Beispiele für solche Beschichtungen finden sich in der heute üblicherweise beim Hausbau eingesetzten Isolierverglasung oder bei den ständig weiter entwickelten funktionalen Schichten im Automobilbau. In der Photovoltaik findet man zunehmend in Dünnschichttechnologie hergestellte Solarmodule, bei denen Floatglas als Trägermaterial eingesetzt wird. Wegen der hohen und weiterhin zunehmenden Qualitätsanforderungen bei der Veredelung rücken verstärkt bisher tolerierbare „Oberflächendefekte“ in den Fokus, die von der automatischen Qualitätskontrolle nicht oder nur ungenügend erkannt werden. Dies sind besonders die sogenannten Top Specks oder Tin Drips, Zinntropfen, die sich prozessbedingt bilden können, auf das noch weiche Glasband tropfen und zu Eindrücken in der Oberfläche führen. Bei den meisten Beschichtungsverfahren haftet die Beschichtung an solchen Stellen nicht und es kommt zu Produktfehlern.

Beim Floatverfahren läuft das geschmolzene Glas in der Floatglaswanne mit etwa 1050 °C auf ein Bad aus geschmolzenem Zinn und breitet sich darauf aus. Über der Zinnschmelze befindet sich eine reduzierende Schutzgasatmosphäre mit etwa 90 Vol% N<sub>2</sub> und 10 Vol% H<sub>2</sub>, die eine Oxidation des flüssigen Zinns verhindert. Das Glasband kühlt, während es über das Zinnbad gezogen wird, auf etwa 600 °C ab. Um eine ausreichend schnelle Abkühlung zu gewährleisten sind über dem Glasband Kühler installiert. Das feste Glasband wird dann kontinuierlich vom Zinnbad abgehoben und in den Kühlöfen eingeführt. Floatgläser werden heute ausschließlich auf der Basis schwefelhaltiger Verbindungen geläutert. Dadurch ist immer zwangsläufig Schwefel in einer Größenordnung von 0,2 – 0,4 Ma-% in Floatgläsern enthalten. Während des Floatens findet im Temperaturbereich zwischen 1060-600°C ein Stoffaustausch zwischen dem Glasband und der Zinnschmelze statt, der sowohl eine Anreicherung der Floatglasoberfläche mit Zinn, als auch eine Anreicherung des Zinnbads mit Schwefel bewirkt. Aus dem elementaren Schwefel bildet sich im Zinnbad Zinnsulfid (SnS), dessen Dampfdruck um einige Größenordnungen größer als der des Zinns ist. Die Verdampfung des Zinns aus dem Floatbad findet primär über die Bildung von SnS statt. Unterhalb von 700 °C wird das gasförmige SnS durch den Wasserstoff im Schutzgas zu elementarem Zinn reduziert. Diese Reaktion läuft an kälteren Stellen, insbesondere an den über dem Glasband installierten Kühlern ab, wo sich das Zinn dann sammelt und abtropft.

Die Schwefelmassenströme im Floatprozess sind somit von entscheidender Bedeutung für die Qualität und Weiterverarbeitbarkeit des Floatglases. Im Rahmen des aktuellen Forschungsprojektes sollen Sensoren entwickelt werden, die eine Online-Messung der Schwefelkonzentrationen im Zinnbad und im Schutzgas der Floatkammer ermöglichen. Diese Messungen sollen als Grundlage für eine Verringerung der Schwefelbelastung der Floatkammer benutzt und somit für eine Minimierung der Glasfehler durch Tin Drips verwendet werden. Eine kontinuierliche Schwefelmessung kann helfen, die Vorgänge besser zu verstehen und bei verstärktem Auftreten von Tin Drips Abhilfe zu schaffen.

## 2. Aufbau eines industrietauglichen Sensors

Bisher verhinderten hauptsächlich die zu langen Ansprechzeiten den Einsatz schwefelsensitiver Materialien für Sensoren. Im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 13853 BR konnte ein Zellaufbau entwickelt werden, der bei kurzen Ansprechzeiten gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Die Grundlage bildet ein  $(\text{LaF}_3)_{0.95}(\text{SrF}_2)_{0.05}$ -Festelektrolyt, der mit einer schwefelsensitiven Hilfselektrode versehen ist. Bild 1 zeigt den Aufbau einer Schwefelzelle mit herkömmlichen Festelektrolyten sowie den Aufbau mit Hilfselektrode auf der Basis des neu entwickelten Festelektrolyten.

Um aus der gemessenen Spannung  $U$  Schwefelpartialdrücke zu berechnen, wird davon ausgegangen, dass der Festelektrolyt ein reiner  $\text{S}^{2-}$ -Ionenleiter ist (Übertragungszahl  $t=1$ ). Dann kann für die Beschreibung der Sensorspannung die Nernst'sche Gleichung benutzt werden:

$$U = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \left( \frac{p_{\text{S}_2}^{\text{float}}}{p_{\text{S}_2}^{\text{ref}}} \right) \quad (1)$$

mit der Gaskonstanten  $R$ , der Temperatur  $T$ , der Faraday-Konstanten  $F$  sowie den Schwefelpartialdrücken an der Referenz-Elektrode  $p_{\text{S}_2}^{\text{ref}}$  und an der Floatkammerseite  $p_{\text{S}_2}^{\text{float}}$ .

Bild 2 zeigt eine schematische Darstellung der Sensorkonstruktion. Der Sensoraufbau für die industrielle Anwendung besteht im Kern aus dem Festelektrolyten, der in einem Aluminiumoxid-Rohr eingesintert ist. Die Referenzelektroden wurden am Institut für Elektronik- und Sensor-Materialien der TU Bergakademie Freiberg hergestellt [1]. Diese Referenzelektrode ist von einem SiC-Rohr umgeben, das sowohl als elektrische Ableitung benutzt wird als auch dem Schutz dient. An der Referenzseite wird der Inconelmantel eines Thermoelementes als Ableitung benutzt. Das Thermoelement liefert die in der Nernst-Gleichung benötigte Temperatur, wobei davon ausgegangen wird, dass zwischen Schutzgas bzw. Zinnbad und Referenzseite kein Temperaturgradient besteht.

## 3. Messergebnisse

Der Sensor wurde im Laborversuch in einem Floatkammermodell, das von der Firma Saint-Gobain zur Verfügung gestellt wurde, und im Industrierversuch an zwei Floatanlagen getestet. Der Sensor reagiert sowohl im Schutzgas als auch in der Zinnschmelze qualitativ richtig auf Änderungen der Schwefelkonzentrationen.

### 3.1 Messungen im Labor

Die ersten eingesetzten Sensoren arbeiteten mit einer gasförmigen Referenz, bei der Stickstoff mit 10 ppm bzw. 100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  verwendet wurde. Ein drittes Referenzgas enthielt neben 10 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  1 % Wasserstoff.

Bild 3 zeigt die Messergebnisse eines Laborversuchs im Schutzgas, der die Aufheizphase, verschiedene Änderungen des Schwefelpartialdrucks sowie die Abkühlphase umfasst. Zwischen Raumtemperatur und etwa 550 °C unterliegt das Sensorsignal unkontrollierten Schwankungen. In diesem Temperaturbereich leitet der Festelektrolyt noch nicht, d.h. die Messanordnung ist ein offener elektrischer Kreis. Oberhalb von 550 °C schwingt die Spannung in einen konstanten Wert ein. Während der anschließenden Versuchsphase wurden dem Schutzgas variierende Mengen des Referenzgases zugemischt, um unterschiedliche Schwefelkonzentrationen zu erzeugen.

Geringe Änderungen der Schwefelkonzentration im Schutzgas bewirken eine sichtbare Signaländerung (Bild 4).

Bild 5 zeigt das Signal des Schwefelsensors nach dem Eintauchen in das Zinnbad. Zunächst schwingt das Signal in einen stationären Zustand ein. Die Schwankungsbreite des Signals ist im Zinnbad deutlich breiter, als im Schutzgas. Ursache ist die geringe Löslichkeit des Schwefels im flüssigen Zinn, d.h. geringe Konzentrationsänderungen ändern die Aktivität des Schwefels im Zinn deutlich stärker als im Schutzgas. Wird der Schwefelgehalt im Schutzgas erhöht, so zeigt der Sensor wegen der hohen Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels in flüssigem Zinn eine unmittelbare Erhöhung der Schwefelkonzentration im Zinnbad.

Der Einsatz einer gasförmigen H<sub>2</sub>S-haltigen Referenz wird von den beteiligten Industrieunternehmen aus Gründen der Arbeitsplatzsicherheit skeptisch beurteilt. Deswegen wurde alternativ ein Sensor mit einer Feststoffreferenz getestet. Für diesen Versuch wurde eine Ni/NiS-Referenz gewählt. Da der Sensor unter Industriebedingungen horizontal im Schutzgas eingesetzt werden soll, scheiden eine Sn/SnS- oder Ag/AgS-Referenz aus, da sie bei der Einsatztemperatur eine flüssige Phase aufweisen. Bild 6 zeigt, dass auch dieser Sensoraufbau schnell und reversibel auf Änderungen der Schwefelkonzentration im Schutzgas reagiert.

### 3.2 Messungen an einer industriellen Floatanlage

In weiteren Versuchen wurde die Einsatzfähigkeit des Sensors unter Industriebedingungen getestet. Die Versuche wurden im Schutzgas einer Floatkammer durchgeführt. Dabei wurde ein Sensor mit einer Gasreferenz verwendet. Bild 7 zeigt, dass das Sensorsignal zunächst langsam in einen stationären Zustand einschwingt, der dann konstant bleibt. Der Versuch wurde in zwei weiteren Zonen der Floatkammer wiederholt. Dabei nimmt die gemessene Schwefelkonzentration mit sinkender Temperatur ab (Bild 8). Dieses Verhalten lässt sich mit der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts



erklären. Bild 9 zeigt die Reaktion des Sensors im Verlauf von Wartungsarbeiten. Das Sensorsignal steigt während des Öffnens der Floatkammer, das durch den Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks signalisiert wird, an. Durch die Reaktion mit dem einströmenden Luftsauerstoff nimmt die Wasserstoffkonzentration ab, wodurch nach Reaktion (2) S<sub>2</sub> freigesetzt werden sollte. Entsprechend steigt das Signal des Schwefelsensors an.

## 4. Quantitative Auswertung

Nach Gleichung 1 lässt sich die Spannung, die sich bei einem gegebenen S<sub>2</sub>-Partialdruckverhältnis zwischen Mess- und Referenzvolumen am Sensor einstellt, berechnen. Bild 10 zeigt, dass die relativen Änderungen der Spannungen zwar den Erwartungen entsprechen, die nach Gleichung 1 berechneten und die am Sensor gemessenen Spannungen aber zum Teil erheblich voneinander abweichen. Eine Analyse der Abweichungen zeigt aber auch, dass zudem zwei systematische Abweichungen vorliegen.

Zunächst variiert offensichtlich das Signal von Sensor zu Sensor. Dieser Unterschied ist vermutlich auf eine unterschiedliche Dichtigkeit des Festelektrolyten in verschiedenen Referenzelektroden zurückzuführen. Darauf deutet eine Änderung der Spannung hin, wenn der Durchfluss an der Referenzelektrode erhöht wird. Bei höherem Durchfluss erhöht sich der Druck an der Innenseite

des Sensors und das Referenzgas verfälscht die Schwefelkonzentration an der Floatkammerseite. Dieser Effekt nimmt zu, wenn der Sensor infolge wiederholten Antemperns altert.

Auch die Wasserstoffkonzentration hat einen Einfluss, der über die Reaktion in Gleichung 2, die bei der Berechnung der Spannungen berücksichtigt wird, hinausgeht. Eine zunehmende Wasserstoffkonzentration führt zu einem höheren Potential der jeweiligen Halbzelle, d.h. mit zunehmender Wasserstoffkonzentration an der Floatkammerseite wird das Sensorsignal kleiner, mit zunehmender Wasserstoffkonzentration an der Referenzelektrode wird das Sensorsignal höher. Dieser Effekt beträgt maximal 10 % der Änderung, die in Bild 9 beobachtet wird.

Für kontinuierliche Industriemessungen spielen die beiden beschriebenen Störungen keine Rolle, da Sensoren beim Industrieinsatz nicht so oft an- und abgetempert werden wie bei den Laborversuchen. Inwieweit die Messsignale neuer Sensoren voneinander abweichen, müssen künftige Messungen zeigen. Da der Wasserstoffgehalt der jeweiligen Floatanlage nur wenig schwankt, sind auch hier für kontinuierliche Messungen keine Einschränkungen zu erwarten.

## 5. Zusammenfassung

Aufbauend auf einem neuen am IESM, Freiberg, entwickelten Festelektrolyten wurde ein Sensor konstruiert, der unter industriellen Bedingungen im Schutzgas und Zinnbad von Floatkammern einsetzbar ist. Der Sensor zeigt bei Versuchen in einem Technikumsmodell einer Floatkammer sowohl im Schutzgas als auch in der Zinnschmelze sinnvolle Ergebnisse bei Änderungen der Schwefelkonzentration an. Das Gleiche gilt für Messungen im Schutzgas industrieller Floatkammern. Um eine quantitative Auswertung zu ermöglichen müssen die Gasdichtigkeit der Referenzelektroden verbessert und die Rolle des Wasserstoffs in der Elektrodenreaktion geklärt werden.

## 6. Literatur

- [1] Lang, H.-J.; Elborg, M.; Fankhänel, B.: Development of sulphur sensors for the tin melt and the protective gas in the float glass process. Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A 52 (2011) 11-14

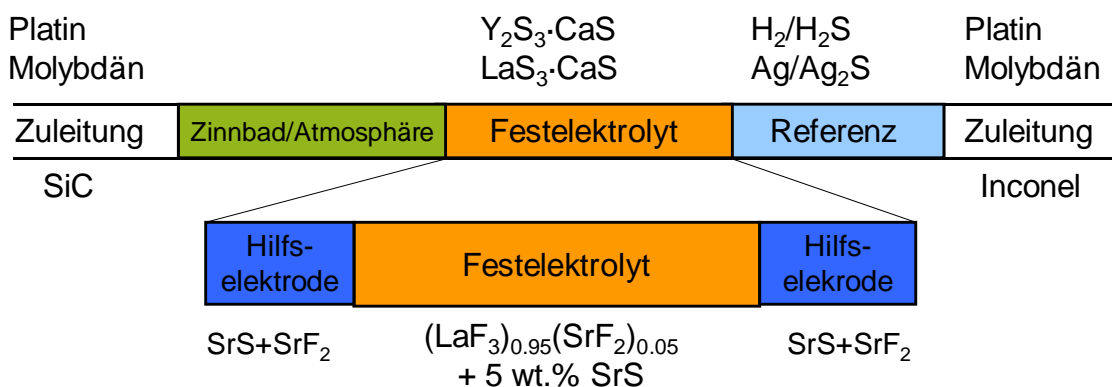


Bild 1: Aufbau einer Elektrodenkonzentrationskette zur Messung von Schwefel.

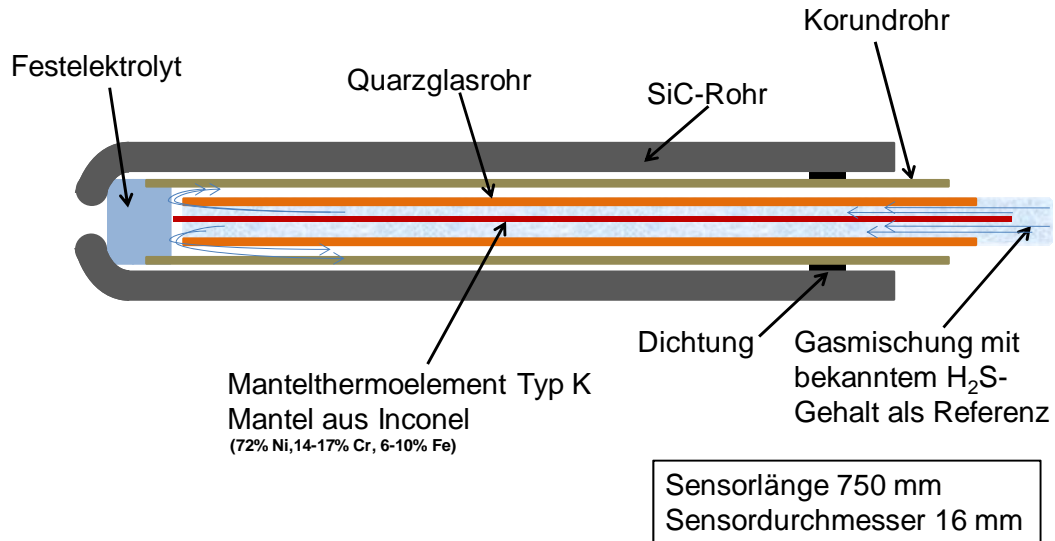


Bild 2: Sensor-Konstruktion mit gasförmiger Referenz für den Einsatz im Schutzgas oder Zinnbad von Floatanlagen.

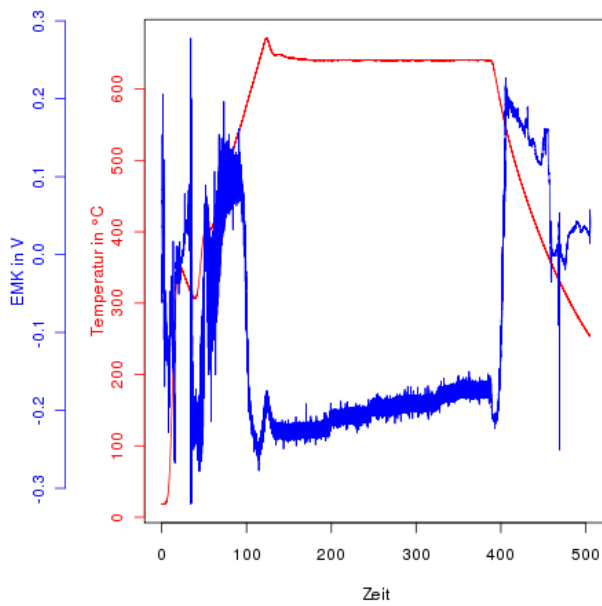


Bild 3: Messung im Schutzgas gegen eine  $N_2/H_2S$ -Gas-Referenz.

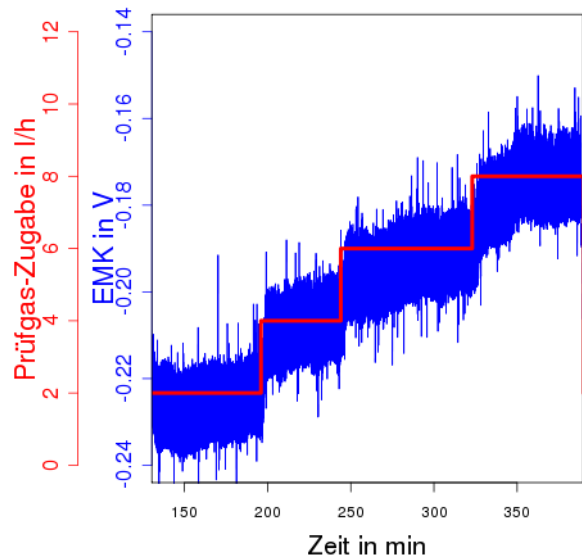


Bild 4: Einfluss der Schwefelkonzentration im Schutzgas auf das Sensorsignal.

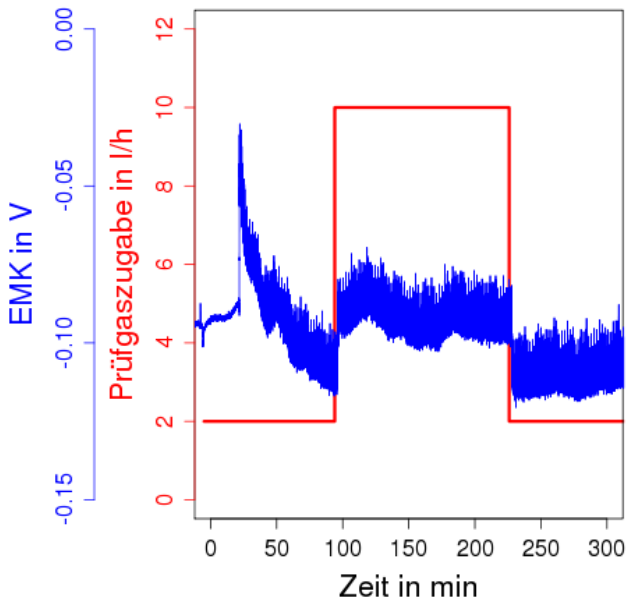


Bild 5: Messung im Zinn gegen eine  $N_2/H_2S$ -Gas-Referenz.

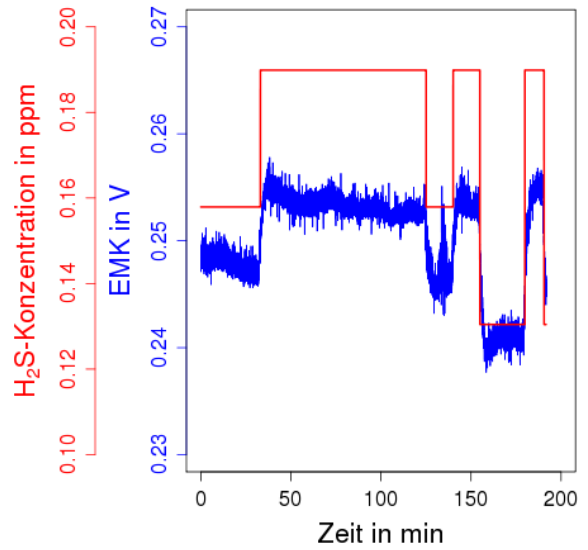


Bild 6: Messung im Schutzgas gegen eine Ni/NiS-Festreferenz.

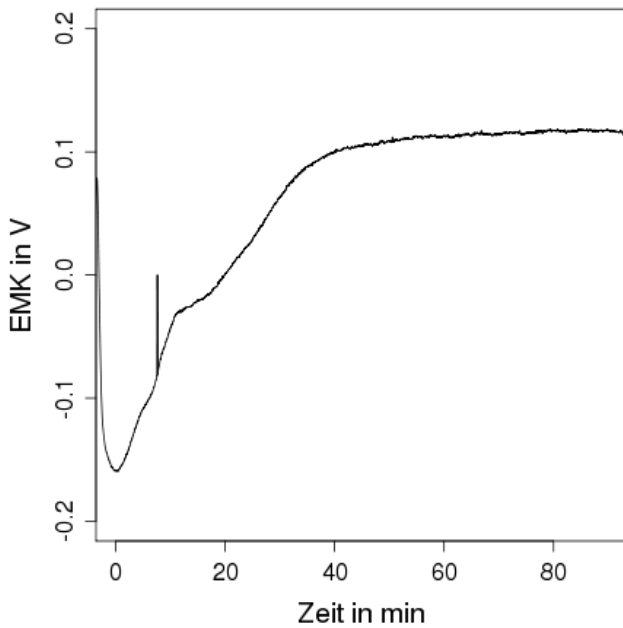


Bild 7: Messung im Schutzgas einer Floatkammer gegen eine  $N_2/H_2S$ -Gas-Referenz.

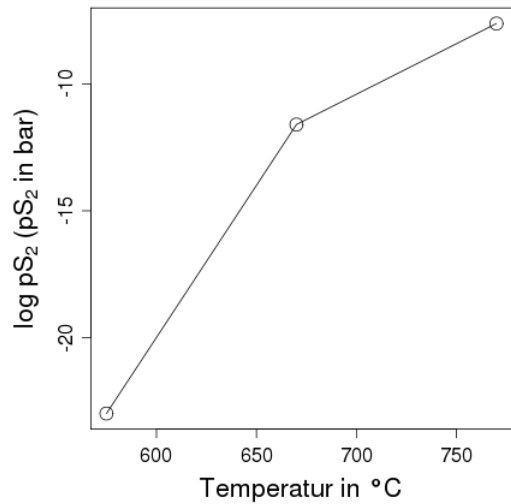


Bild 8: Temperaturabhängigkeit der Schwefelkonzentration im Schutzgas einer Floatkammer.

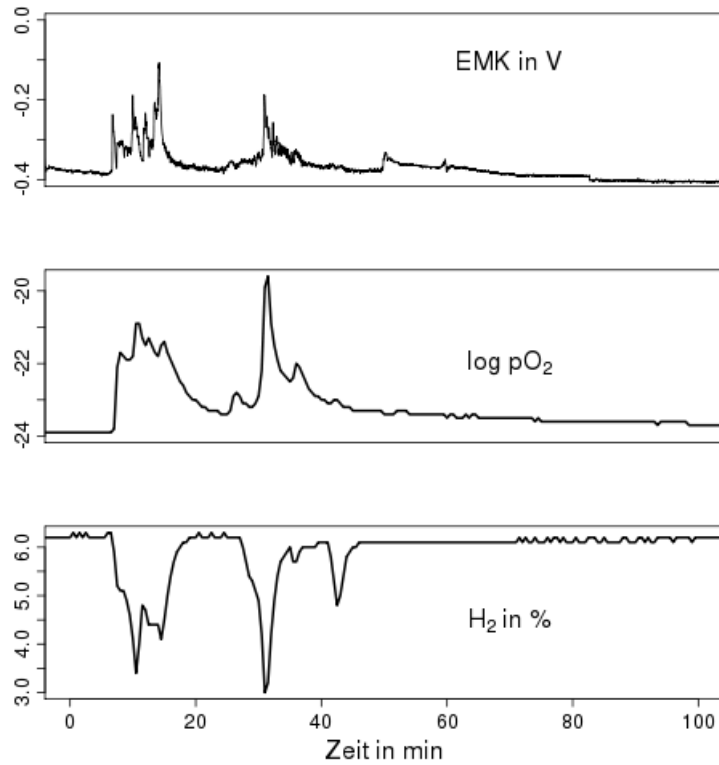


Bild 9: Sensorsignal, Sauerstoffpartialdruck und Wasserstoffkonzentration im Schutzgas während der Durchführung von Wartungsarbeiten.

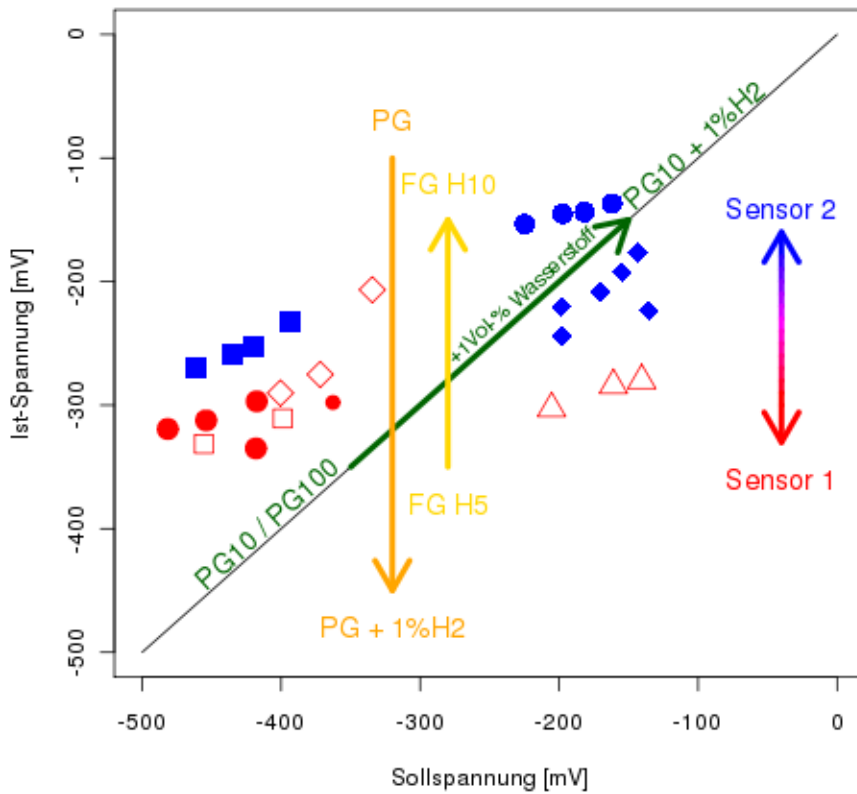


Bild 10: Vergleich der gemessenen Sensorspannungen und der bei der gegebenen Gaszusammensetzung nach Gleichung (1) zu erwartenden Spannung.