

## HVG-Mitteilung Nr. 2159

### Einfaches Bilanzmodell zur Berechnung der Schwefelverteilung im Schutzgas einer Floatkammer

Hayo Müller-Simon,  
Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e.V., Offenbach/M.

#### 1. Einleitung

Die Schwefelmassenströme im Floatprozess sind von entscheidender Bedeutung für die Qualität und Weiterverarbeitbarkeit des Floatglases. Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden Sensoren entwickelt, 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.

Um die Relevanz der Sensorsignale in der industriellen Anwendung zu überprüfen, müssen diese in Bezug zu den Produktionsbedingungen gesetzt werden. Dazu lassen sich kurzfristige Änderungen in der Folge von Wartungsmaßnahmen nutzen oder langfristige Änderungen der Betriebsbedingungen infolge von Lastwechseln. Da der Schwefeleintrag aus dem Glasband erfolgt, sollte die Schwefelkonzentration in der Floatkammer-Atmosphäre von der Kontaktzeit Glas/Zinnbad abhängen. Diese Vermutung wird durch die Tatsache unterstützt, dass bei den bisherigen Messungen zum Teil signifikante Abhängigkeiten der gemessenen Schwefelkonzentration von der Banddicke bzw. Ziehgeschwindigkeit beobachtet wurden (s. Bild 1). Dieses Verhalten wird jedoch häufig durch andere Einflüsse überlagert. Insbesondere die Strömungen des Schutzgases beeinflussen den Schwefelgehalt stark [1]. Um die Signale eines schwefelsensitiven Online-Sensors, der in die Floatkammer-Atmosphäre oder im Zinnbad zur Messung eingesetzt wird, besser verstehen zu können, werden die Schwefelmassenströme und ihr Einfluss auf das Sensorsignal in einem einfachen Bilanzmodell nachgestellt.

#### 2. Bilanzmodell

Die relevanten Massenströme sind in Bild 2 zusammengestellt. Durch Öffnungen im Oberbau der Floatkammer wird kontinuierlich Formiergas zugeführt [2]. Die Floatkammeratmosphäre steht so unter einem Überdruck, so dass ein Teil des Schutzgases durch Undichtigkeiten die Floatkammer verlässt. Für das vorliegende Modell wird angenommen, dass der wesentliche Anteil des Formiergases die Floatkammer an den Öffnungen verlässt, durch die die Schmelze zugeführt bzw. das Glasband abgezogen wird. So entsteht in der Mitte der Floatkammer eine strömungsfreie Zone bzw. ein Quellpunkt. Zu den beiden Enden der Floatkammer summieren sich die aus dem Glasband emittierten Schwefelmassenströme auf. Dabei wird für den Formiergasstrom eine lineare Zunahme zwischen dem Quellpunkt und den beiden Enden der Floatkammer angenommen.

#### 3. Schwefelbilanz

##### 3.1 Schwefelabgabe aus dem Glas

Die Schwefelabgabe aus dem Glasband ist diffusionsgesteuert, d. h. es gilt das Fick'sche Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist temperaturabhängig, für den Diffusionsvorgang muss also ein Temperaturverlauf angenommen werden. Der Einfachheit halber wird kein Temperaturprofil über die Glasdicke angenommen, insgesamt soll sich das Glasband beim Durchlauf durch die Floatkammer von 1050 auf 600 °C abkühlen. Diese Abkühlung wird mit einem linearen Temperaturverlauf beschrieben. Die Zeit  $t_f$ , in der das geschieht, ergibt sich aus dem Durchsatz  $L$  entsprechend

$$t_f = \frac{1}{L} \rho V_f \quad (2)$$

mit der mittleren Dichte  $\rho$  und dem Volumen  $V_f$  des Glasbandes in der Floatkammer. Die zugrunde gelegten Produktionsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit diesen Daten ergibt sich  $t_f \approx 7,6$  min. Für die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten wurde

$$D = 4,447 \cdot 10^{-7} \exp(-15360/T) \text{ m}^2/\text{s}$$

angesetzt [3]. Während des Durchlaufens der Floatkammer stellen sich die in Bild 3 gezeigten Diffusionsprofile ein. Die berechneten Profile stimmen gut mit Messergebnissen aus der Literatur überein [4]. Die Profile haben einen Abstand von 10 Sekunden, das entspricht einem Vorschub von 1,4 m. Für die Betrachtung wird zugrunde gelegt, dass beide Seiten des Glasbandes Schwefel uneingeschränkt in die Atmosphäre bzw. das Zinnbad abgeben. In der Modellierung wird dazu die Schwefelkonzentration der Umgebung als vernachlässigbar angenommen und Null gesetzt. Messungen mit dem Schwefelsensor im Zinn eines Floatmodells haben gezeigt, dass dieser ohne nennenswerte Verzögerung auf Änderungen der Schwefelkonzentration im Schutzgas reagiert. D. h. die Diffusion des Schwefels im Zinn ist sehr schnell. Es darf also angenommen werden, dass auch die Abgabe von Schwefel aus dem Zinnbad beliebig schnell an die Atmosphäre weitergegeben wird.

Durchsatz	400 t/d
Breite Glasband	3,5 m
Dicke Glasband	4 mm
Länge Floatkammer	60 m
Breite Floatkammer	5 m
Bandgeschwindigkeit	0,132 m/s
Verweilzeit in der Floatkammer	7,6 min

Tabelle 1: Annahmen zur Produktion

Bild 4 zeigt die von einem Streifen von 1 m Breite über die Länge der Floatkammer abgegebene Schwefelmenge. Die gesamte durch Diffusion freigesetzte Schwefelmenge entspricht der Fläche unter der Kurve. Ausgehend von einer Schwefelkonzentration von 0,2 Gew.%  $\text{SO}_3$  im Glas treten aus einer ca. 80  $\mu\text{m}$  dicken Schicht im Mittel 0,0525 Gew.%  $\text{SO}_3$  aus. Das entspricht einem Schwefelmassenstrom von 0,021 kg  $\text{SO}_3$  während der Floatzeit von 7,6 min. Umgerechnet ergibt sich ein Schwefelmassenstrom von 0,065 kg S/h je Oberfläche.

### 3.2 Schwefelanreicherung im Schutzgas

Die Schwefelkonzentration  $c$  in der Floatkammeratmosphäre stellt sich aus dem zugeführten Schwefelmassenstrom  $i$  und der kontinuierlich entnommenen Formiergasmenge  $m$  entsprechend

$$m \frac{\partial c}{\partial t} = i - mc \quad (3)$$

ein. Für den stationären Zustand stellt sich die Konzentration in der Floatkammeratmosphäre nach  $c = i/m$  ein. Mit den oben abgeschätzten  $\text{SO}_3$ -Messungen ergäbe sich bei einem Schutzgasvolumenstrom von  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$  eine mittlere  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration von 90 ppm. Dem zugeführten Massenstrom  $i$  steht der Schwefelmassenstrom  $mc$  gegenüber, der mit dem entzogenen Schutzgas die Floatkammer verlässt. Aus dem Verhältnis dieser beiden Massenströme ergibt sich nach Gleichung (1) die Schwefelkonzentration im Schutzgas. Bild 5 zeigt die resultierenden  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen, die sich entlang der Floatkammer einstellen.

### 4. Diskussion

Mit Schwefelsensoren wurden im heißen Bereich der Floatkammer bis zu 800 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , im mittleren Bereich zwischen 0 und 10 ppm und im kalten Bereich 1 ppm und weniger gemessen. Aus der Industrie wurden Werte bis 20 ppm mitgeteilt. Das entspricht dem Konzentrationsbereich, den auch das Modell errechnet (s. Bild 5). Dabei findet man die höchsten Konzentrationen im heißen Bereich. Nahezu der gesamte Schwefel wird im ersten Drittel der Floatkammer abgegeben. Sowohl die gesamte ausgetauschte Schutzgasmenge, als auch das Verhältnis der Schutzgasströme zu den beiden Enden der Floatkammer haben einen erheblichen Einfluss auf die lokale  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration und insbesondere auch auf die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration am kalten Ende.

Das Modell gibt Hinweise für eine vernünftige Positionierung von Schwefelsensoren. Diese sollte möglichst weit von der Position des Quellpunktes entfernt sein. Bild 6 zeigt die Reaktion von drei bei 15 m, 28 m und 41 m fest installierten Sensoren auf eine Verschiebung des Quellpunktes. Sowohl im heißen Bereich als auch im kalten Bereich besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Sensorsignal und der Schwefelanreicherung. Im Bereich des Quellpunktes führen Schwankungen in den Druckverhältnissen zu erheblichen Variationen des Sensorsignals. Sensoren wurden bisher überwiegend in der Mitte der Floatkammer eingesetzt. Dort wurden zum Teil erhebliche Signalvariationen gemessen, was vermutlich auf schwankende Druckverhältnisse zurückgeführt werden kann.

### 5. Zusammenfassung

Die Konzentrationsverteilung des  $\text{H}_2\text{S}$  im Schutzgas hängt primär von der Zugabemenge und der Strömungsverteilung des Schutzgases ab. Verglichen mit dem Einfluss der Schutzgasströmungen dürfte die Vereinfachung des Temperaturprofils und die Unsicherheiten des Schwefeldiffusionskoeffizienten von geringerer Bedeutung sein.

Eine Verifizierung des Modells ist nur auf einer umfassenderen Datenbasis als der vorhandenen möglich. Insbesondere müssen die realen Strömungen des Schutzgases genauer angegeben werden.

## 6. Literatur

- [1] Pilkington, A.: Flat glass: evolution and revolution over 60 years. Glass Technol. 17 (1976) 191
- [2] Hynd, W. C.: Flat Glass Manufacturing Processes. In: Uhlmann, D. R.; Kreidl, N.J.: Glass-Science and Technology 1984
- [3] Nemeč, L.; Mühlbauer, M.: Verhalten von Glasblasen in der Glasschmelze bei konstanter Temperatur. Glastechn. Ber. 54 (1981) 99 – 108
- [4] Lagarde, P.; Flank, A.-M.; Jupille, J.; Montigaud, H.: Oxidation state of sulfur, iron and tin at the surface of float glasses. J. Phys.: Conf. Series 190 (2009) 1 - 4

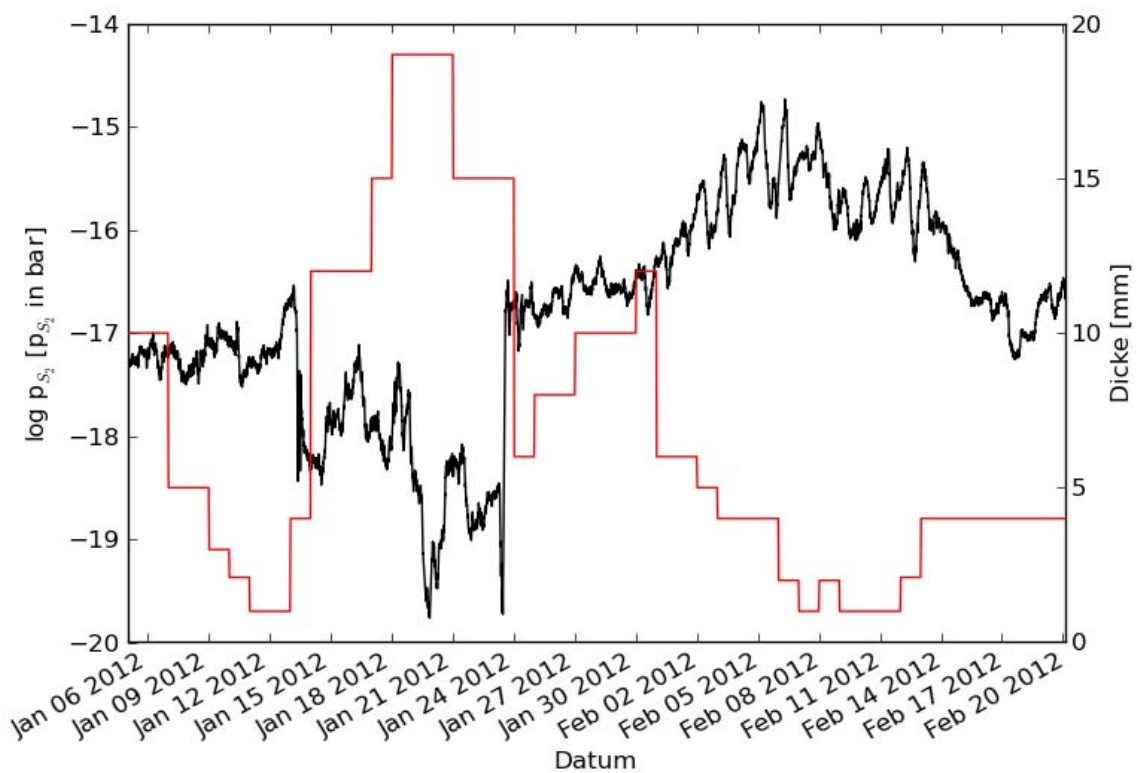


Bild 1: Gemessene Schwefelvariation und Dickeänderung.

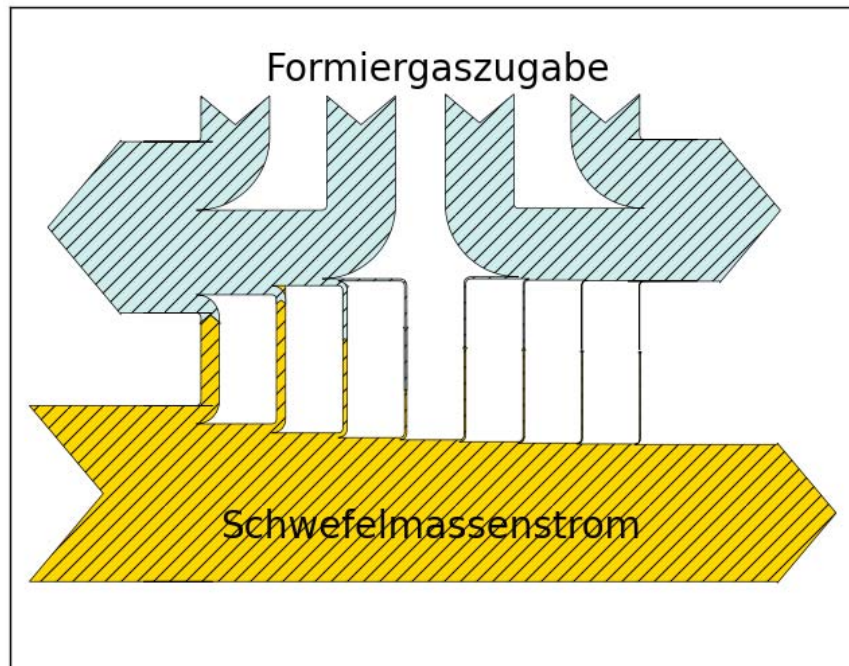


Bild 2: Schwefelmassenströme in der Floatkammer.

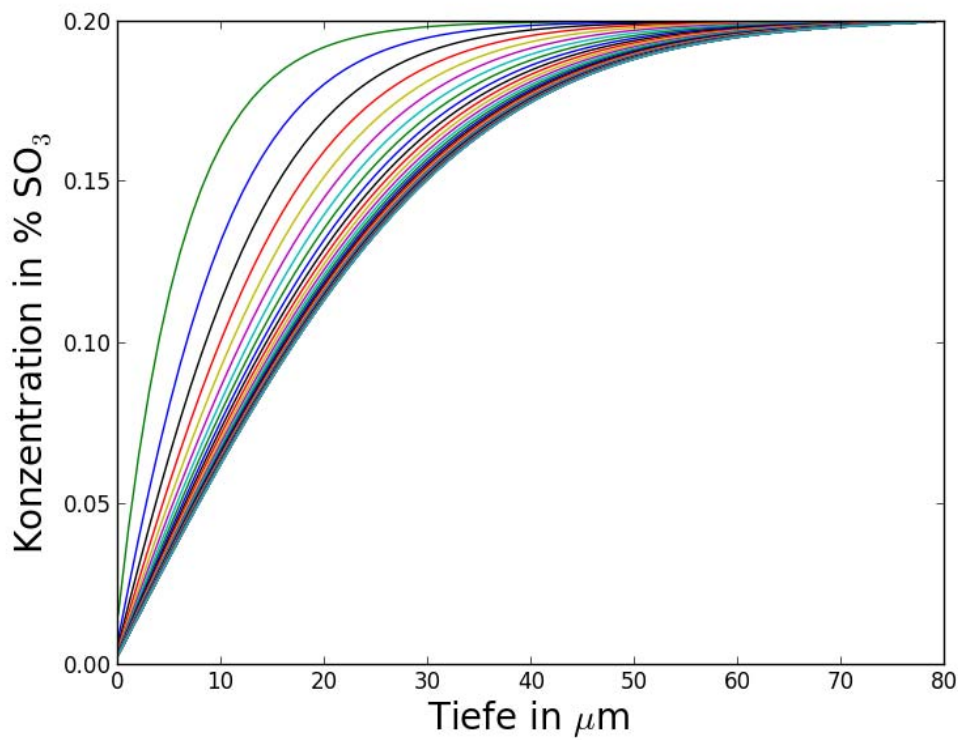


Bild 3: Ausbildung des Diffusionsprofils eines Floatglases während des Passierens der Floatkammer. Die Abstände der Profile entsprechen einer Verweilzeit von 10 Sekunden, das entspricht einem Vorschub von 1,4 m.

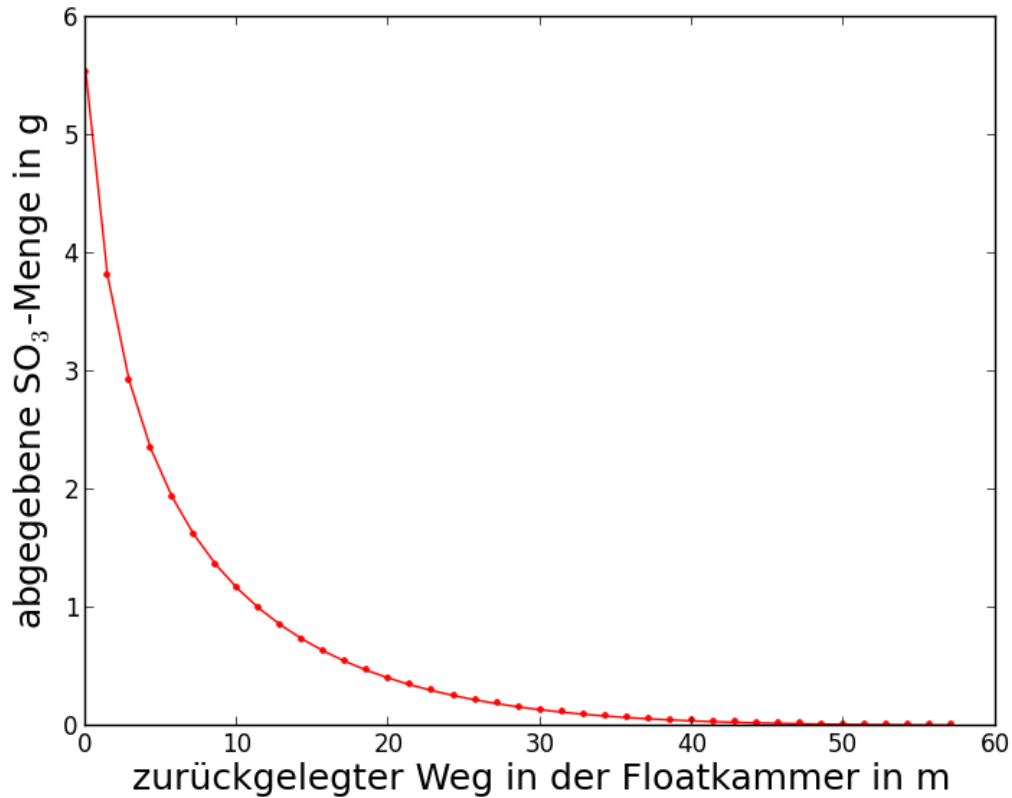


Bild 4: Schwefelmassenstrom aus einem 1 m breiten Streifen des Floatbandes beim Durchlaufen der Floatkammer.

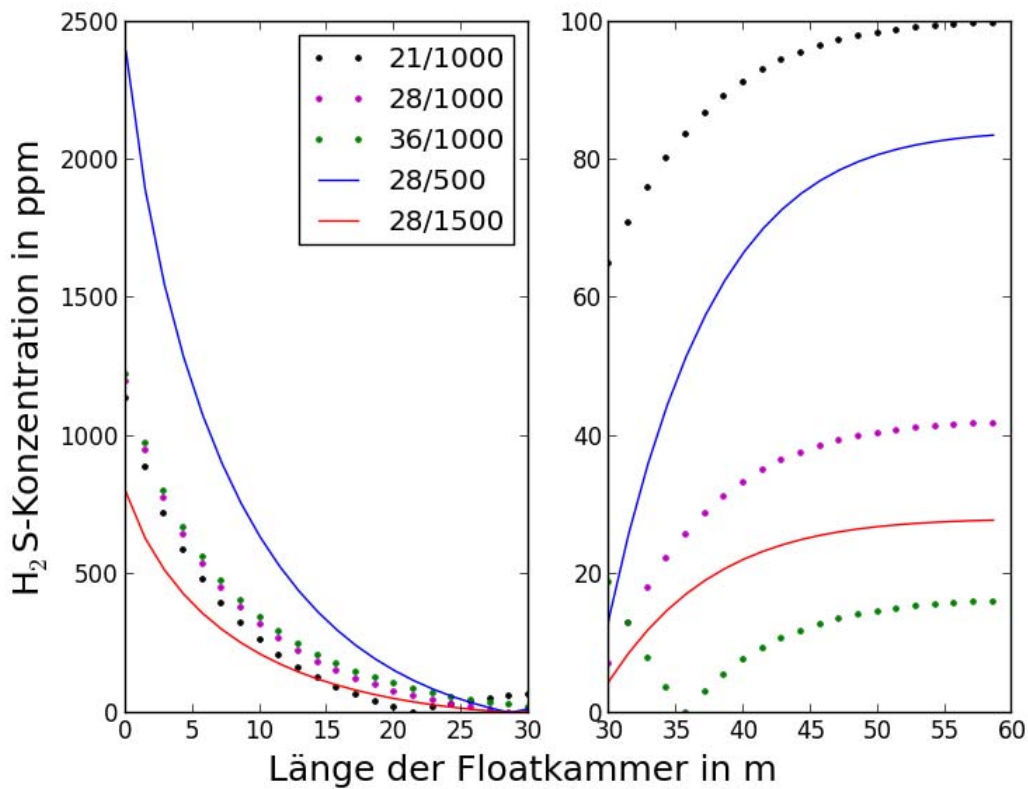


Bild 5: Konzentrationsprofile über die Länge der Floatkammer, in der Legende sind die Position des Quellpunktes in m und der summierte Schutzgasstrom in  $\text{m}^3/\text{h}$  angegeben.

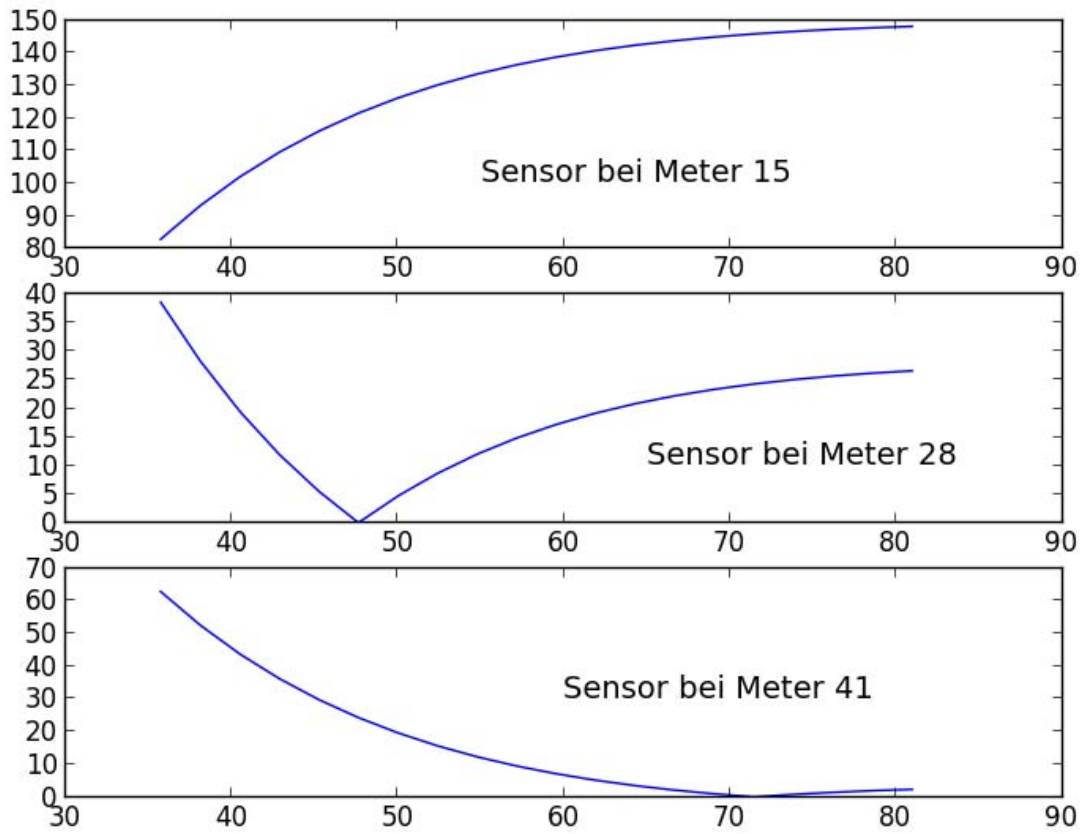


Bild 6: Zu erwartendes Sensorsignal an drei Positionen entlang der Längsachse als Funktion der Lage des Quellpunktes.