

HVG-Mitteilung Nr. 2166

Zur Steuerbarkeit des Redoxzustands mit Sulfat und Kohle

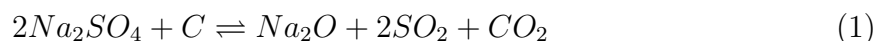
Hayo Müller-Simon,
Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie,
Offenbach

1 Einleitung

In einem aktuellen Forschungsvorhaben zur Anreicherung störender Komponenten durch Recycling wird ein System von Modellen entwickelt, das die Vorgänge im Schmelzprozess mit den Anreicherungsverfahren in den Kreisläufen des Produkt- und des Filterstaub-Recycling verknüpft. Diese Modelle sollen zunächst mit vorhandenen Messdaten getestet werden. Dazu werden die Messergebnisse aus früheren Forschungsaktivitäten zur Redoxchemie, Sulfatläuterung, Selenentfärbung und Boremissionen aufbereitet und verfügbar gemacht [5,6]. Durch eine inzwischen effektivere Programmieretechnik lassen sich Zusammenhänge sichtbar machen, die bisher unbeachtet blieben. Im Folgenden sollen solche Zusammenhänge für den Einsatz von Sulfat und Kohle bei der industriellen Glasschmelze dokumentiert werden.

2 Redoxzahlssysteme

Die Ergebnisse der Qualitätskontrolle haben den Nachteil, dass die Messergebnisse erst am Ende des Produktionsprozesses zur Verfügung stehen. Geht man aber davon aus, dass der Redoxzustand der Glasschmelze maßgeblich durch das Gemenge bestimmt wird, so stünde durch eine entsprechende Kennzahl die Information schon zu Beginn des Prozesses zur Verfügung. Um den Oxidationszustand eines Gemenges zu kennzeichnen, wurden in der Vergangenheit mehrere Redoxzahlkonzepte entwickelt. Die Basis dieser Konzepte bildet die in den 1950er Jahren von Manring und Hopkins entwickelte Carbon Number. Dieses Konzept folgt einem einfachen System, das davon ausgeht, dass Natriumsulfat und Kohle im Gemenge entsprechend der Gleichung



miteinander reagieren. Dabei wird angenommen, dass die Reaktionsprodukte den Redoxzustand nicht weiter beeinflussen, d. h. neutral sind, wenn die Reaktion 1 stöchiometrisch abläuft. Unter diesen Bedingungen würde ein Mol Kohlenstoff genau durch 2 Mol Natriumsulfat neutralisiert werden. Setzt man die entsprechenden Molgewichte für Kohle (12) und Natriumsulfat (142) ein, so wird eine Gewichtseinheit Kohle durch 23,6 Gewichtseinheiten Natriumsulfat neutralisiert. Um diesen Zusammenhang in der Praxis anwenden zu können, führten Manring und Hopkins relative Faktoren ein, mit denen die Komponenten eines Gemengesatzes bezüglich ihres Redoxpotentials gewichtet werden konnten. Darin erhalten reduzierende Bestandteile negative Faktoren und oxidierende Bestandteile positive Faktoren. Als Bezugspunkt gaben sie einer Gewichtseinheit Kohlenstoff willkürlich den Wert -16. Wenn 1 kg Kohlenstoff den Faktor -16 erhält, so müssen 23,7 kg Natriumsulfat, die diese Menge Kohlenstoff nach Gleichung 1 neutralisieren, den Wert +16 erhalten. Damit erhält 1 kg Natriumsulfat den Redoxfaktor:

$$\text{Redoxfaktor}(Na_2SO_4) = \frac{16}{23,6} = +0,67 \quad (2)$$

Für reduzierende Komponenten zieht man die Reaktion mit Natriumsulfat heran.



$$\text{Redoxfaktor}(CaS) = \frac{3 \cdot 142 \cdot -0,67}{72} = -4 \quad (4)$$

Auf diese Weise kann für jeden Rohstoff ein theoretischer Redoxfaktor ermittelt werden. Um aus den Redoxfaktoren den Oxidationszustand eines Gemenges zu berechnen, wird der Anteil einer Gemengekomponente mit dem jeweiligen Redoxfaktor gewichtet und über alle Komponenten i summiert:

$$\sum_i \text{Redoxfaktor}(i) \cdot \text{Gewichtsanteile}(i) \quad (5)$$

Der Anteil der Gemengekomponenten wird auf eine Charge mit 2000 kg Sand bezogen.

Schon die ersten Versuche zeigten, dass diese theoretischen Faktoren nicht dem beobachteten Verhalten entsprechen. Insbesondere die Kohle ist in der Praxis weit weniger wirksam, als der theoretische Faktor der carbon number annehmen lässt. Diese Tatsache trat insbesondere zutage, wenn der Redoxzustand einer Schmelze bei der Umstellung von Kohle/Sulfat auf Calumite konstant bleiben sollte. Simpson und Myers modifizierten deshalb die von Manring und Hopkins angegebenen Faktoren [8]. Dabei beließen sie die Faktoren für die oxidierenden Gemengekomponenten bei den Faktoren der carbon number. Die wesentliche Änderung ist die Absenkung des Faktors für Kohle auf -6,7. Dieser modifizierte Wert wurde empirisch ermittelt und beruht maßgeblich auf den Erfahrungen, die mit der Umstellung von Sulfat/Kohle auf Calumite gemacht wurden. Die

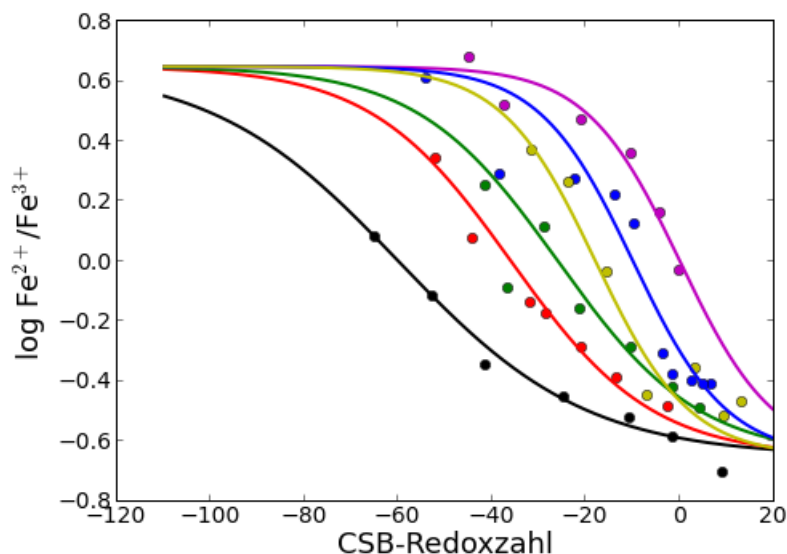


Abbildung 1: Abhängigkeit des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis als Funktion der CSB-Redoxzahl berechnet nach Daten aus [2] und [1]

Redoxzahl wird heute, wohl hauptsächlich wegen ihrer Einfachheit, in vielen Glashütten benutzt. Alternativ dazu wurde ein Konzept entwickelt, bei dem die reduzierende Wirkung der Rohstoffe experimentell bestimmt wird [4]. Über den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) der Rohstoffe wird eine äquivalente Kohlenstoffmenge ermittelt, die bei der Berechnung der Redoxzahl nach Gleichung 1 eingesetzt wird. Diese CSB-Redoxzahl ist zwar aufwendiger, hat jedoch den Vorteil, experimentell abgesicherte Aussagen über den Redoxzustand des Gemenges machen zu können. Genauere Zusammenhänge sind allenfalls mit der CSB-Redoxzahl zu erarbeiten, weil die oxidierende bzw. reduzierende Wirkung von Filterstäuben und Scherben sehr stark schwanken. In dieser Mitteilung wird die CSB-Redoxzahl verwendet, wobei für den CSB-Wert soweit nicht gemessen Schätzwerte verwendet werden.

3 Befunde

3.1 Literatur

In der Literatur befassen sich zwei Arbeiten eingehender mit dem Einfluss der Sulfatzugabe zu Glasgemengen [1, 2]. Dabei zeigt sich eine auffällige Nicht-Linearität des Redoxzustands des Eisens von der Kohlezugabe. Eine weitere Abhängigkeit besteht von der Sulfatzugabe. Diese verschiebt den Zusammenhang zwischen der Kohlezugabe und dem Redoxzustand des Eisens in Richtung höherer Kohlezugaben. Dieses Verhalten ähnelt einer Titration, d.h. die Kohle wird durch die direkte Reaktion mit dem Sulfat verbraucht.

Tabelle 1: Hauptkomponenten der Gläser und Schmelzbedingungen bei den Laborversuchen

	[1]	[2]
Hauptkomponenten	66.9 % SiO ₂ 4.5 % B ₂ O ₃ 14.8 % Na ₂ O 8.3 % CaO	73.9 % SiO ₂ 13.2 % Na ₂ O 10.8 % CaO
Chargengröße	ca. 1 kg	ca. 200 g
Beheizung	Gas	Gas
Sauerstoffüberschuss	1 %	3 %
Schmelzdauer	2.5 h	4 h
Schmelztemperatur	1470 °C	1450 °C

In Abb. 1 sind diese Abhängigkeiten zusammengefasst. Für die Ausgleichskurven wurde eine tanh-Funktion gewählt:

$$\log \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = 0.65 \cdot \tanh \frac{\text{Redoxzahl} - A}{B} \quad (6)$$

Darin ist A die Verschiebung der Kurven in Abhängigkeit von der Schwefelzugabe und B die Steilheit der Kurven. B muss mit zunehmender Sulfat-Zugabe größer gewählt werden. Da die beiden untersuchten Gläser verschiedene Bereiche für die Sulfat-Zugabe abdecken, lässt sich nicht entscheiden, ob das Verhalten von B eine grundsätzliche Änderung der Kurvenform von der Sulfat-Zugabe darstellt oder sich aus der unterschiedlichen Glaszusammensetzung ergibt. Auch ein Einfluss der Schmelzbedingungen kann nicht ausgeschlossen werden (s. Tab. 1).

3.2 Industrie-Messungen

In industriell erschmolzenen Gläsern ist der Nachweis dieser Zusammenhänge schwieriger, weil sowohl die Kohlezugabe als auch die Sulfatzugabe ständigen Variationen unterliegen. Das gilt insbesondere beim Einsatz von Recycling-Scherben oder Filterstaub. Messungen des CSB an Altglasscherben liegen zwischen 500 und 1500 ppm C. Für die Abschätzung der CSB-Werte wurde ein mittlerer Wert von 1000 ppm angesetzt. Filterstäube enthalten zwischen 20 und 45 % SO₃. Für die Berechnungen wurde ein mittlerer SO₃-Gehalt von 35 % angesetzt.

Abb. 2 zeigt analog zu Abb. 1 Ergebnisse von Messungen an 6 weißen, 3 grünen und 7 braunen Gläsern. Dabei handelt es sich um Mittelwerte, die einem stationären Zustand zugeordnet werden können. In Abb. 2 deutet sich sowohl bei den oxidierend geschmolzenen Gläsern als auch bei den reduzierend geschmolzenen Gläsern ein minimales bzw. maximales Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis in Übereinstimmung mit Abb. 1 an. Bei

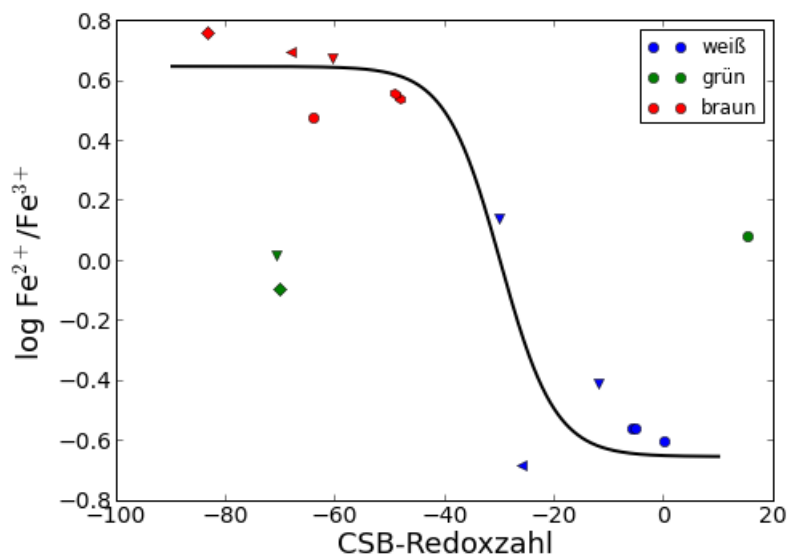


Abbildung 2: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis als Funktion der CSB-Redoxzahl für 6 weiße, 3 grüne und 7 braune unter annähernd stationären Bedingungen erschmolzene Gläser

mittleren $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnissen findet man eine breite Streuung der zugehörigen CSB-Redoxzahlen des eingesetzten Gemenges.

Die Variationen bei mittleren $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnissen sollten nach [1] und [2] auf die unterschiedlichen Sulfat-Zugaben zurückgeführt werden können. Um das nachzuweisen, sind in Abb. 3 sechs Industriemessungen detaillierter dargestellt. Die Verschiebung der Kurven nach Gleichung 6 lässt sich für zwei grüne und eine weiße Glasschmelze überprüfen. Die Verschiebung A ist für diese Gläser und die Werte aus Abb. 1 in Abb. 4 zusammengestellt. Eine Erhöhung der Sulfat-Zugabe führt sowohl bei den Labor- als auch bei den Industrieschmelzen zu einer Verschiebung der Kurven in Richtung größerer Kohle-Zugabe. Die beiden Braungläser und ein Weißglas sind in Abb. 3 den Extremwerten des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses zuzuordnen und lassen sich bezüglich Abb. 4 nicht auswerten. Allerdings lassen sich umgekehrt aus Abb. 4 die zu den gegebenen Sulfat-Zugaben gehörigen Verschiebungen A in Gleichung 6 ablesen. Die entsprechenden Kurven sind in Abb. 3 gestrichelt eingezeichnet und spiegeln das Verhalten der Messergebnisse korrekt wider.

4 Diskussion

Trotz der sehr groben Bestimmung der CSB-Redoxzahl spiegeln die Abbildungen 2 und 3 gut das Verhalten der Laborschmelzen in Abb. 1 wider. In Abb. 1 lassen sich für eine gegebene Sulfatzugabe drei Bereiche unterscheiden: Unter sehr reduzierenden und sehr oxidie-

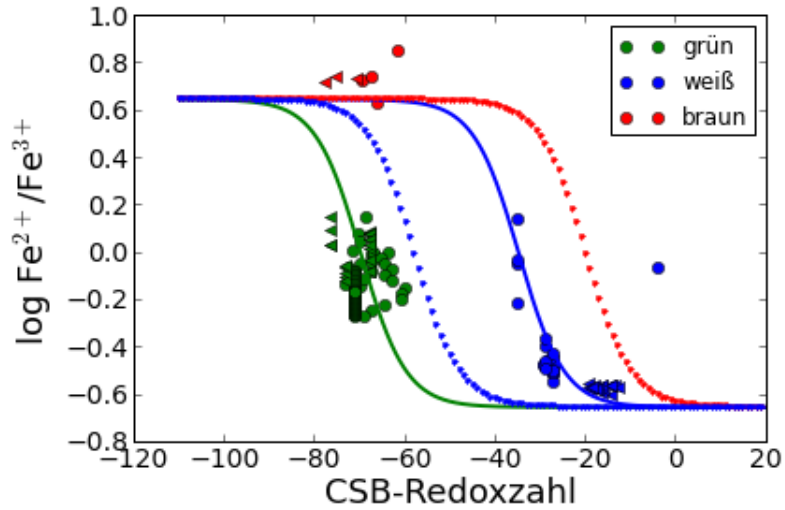


Abbildung 3: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältniss als Funktion der CSB-Redoxzahl für 6 industriell erschmolzene Gläser

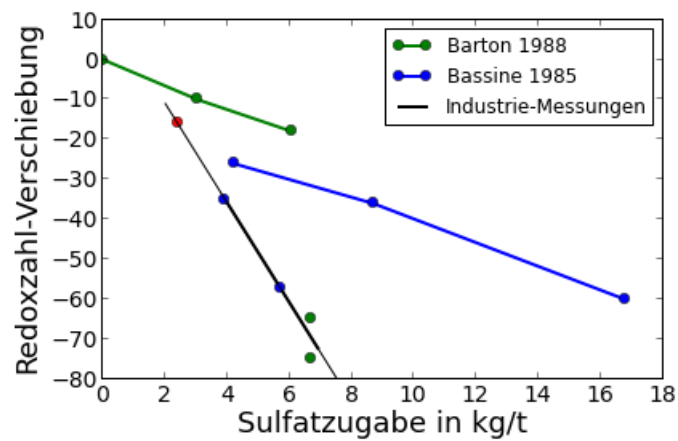


Abbildung 4: Verschiebung der Ausgleichskurven durch die Sulfat-Zugabe

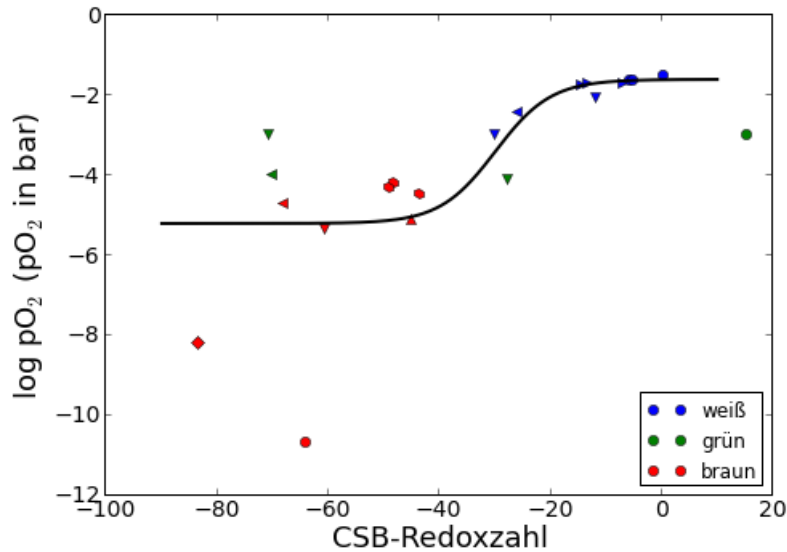


Abbildung 5: Sauerstoffpartialdruck als Funktion der CSB-Redoxzahl für die Gläser in Abb. 2

renden Bedingungen ist das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis nahezu unabhängig von Änderungen der Kohle-Zugabe, dazwischen besteht eine näherungsweise lineare Abhängigkeit.

Sauerstoffpartialdruck-Messungen (s. Abb. 5) zeigen ein ähnliches Verhalten wie die das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in Abb. 2. Diese Abhängigkeit ergibt sich aus dem thermodynamischen Zusammenhang zwischen Sauerstoffpartialdruck und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis [3]. Der theoretische Verlauf ist gemeinsam mit den Messwerten für die untersuchten Gläser in Abb. 6 zu sehen. Die Messwerte folgen näherungsweise dem theoretischen Verlauf. Allerdings führen eine Reihe von Messungenauigkeiten zu der beobachteten Schwankungsbreite:

- die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse wurden in verschiedenen (Werks-)Laboren mit unterschiedlichen Messverfahren gemessen,
- die Temperaturen der Sauerstoffpartialdruck-Messungen variieren zwischen 1100 und 1300 °C,
- das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis verschiebt sich beim Abkühlen [7].

Trotz der Streubreite der Messdaten darf aus den Abbildungen 2, 5 und 6 geschlossen werden, dass die Extremwerte des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses spezifischen Gleichgewichten zuzuordnen sind. Die Existenz eines Plateaus des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis ist in der Literatur dokumentiert [3, 7]. Es liegt je nach Gleichgewichtstemperatur und Glaszusammensetzung bei $\log \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,8-1,3$. Dieser Wert wird bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen 10^{-8} und 10^{-12} bar erreicht. Verursacht wird das Plateau durch die Bildung von

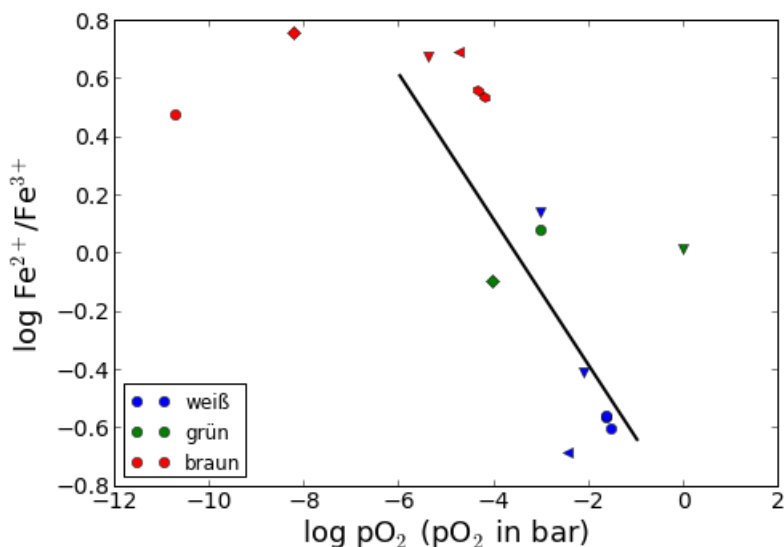


Abbildung 6: Zusammenhang zwischen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis und Sauerstoffpartialdruck für die Gläser in Abb. 2

metallischem Eisen, das sich als eigene Phase ausscheidet. Die zugehörigen Sauerstoffpartialdrücke weichen sowohl in Abb. 5 als auch in Abb. 6 deutlich vom Verlauf der übrigen Messwerte ab. Nach Abb. 5 scheint das zugehörige Gleichgewicht, das den Messergebnissen aus [2] und [1] entspricht, eher bei 10^{-5} bar zu liegen. Dieser Sauerstoffpartialdruck und das zugehörige $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis lassen sich mit einem Gleichgewicht, das auf einer CO_2 -Sättigung beruht erklären [3].

Auf der oxidierenden Seite liegt es nah, eine Sättigung mit SO_3 anzunehmen [2]. Der dem entsprechende Sauerstoffpartialdruck von $\log p\text{O}_2 = -0,5$ und das entsprechende Redoxverhältnis des Eisen von $\log \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ von $-1,4$ stimmen allerdings nicht mit den Befunden in Abb. 1, 2 bzw. 5 überein.

Abb. 4 zeigt einen vergleichbaren Einfluss der Sulfatzugabe auf die Verschiebung A in Gleichung 6. Allerdings erscheint der Verlauf deutlich steiler. Dieser Unterschied ist möglicherweise eine Folge der Wahl der Steilheit B für die Ausgleichskurven der Industrie-Messungen. Insgesamt stellt die Anpassung mit dem Tangens hyperbolicus eine recht grobe Näherung dar. Hier könnte eine Anpassung über eine Modellierung der Abläufe im Gemenge, wie sie für das laufende Projekt geplant ist, eine Verbesserung bringen.

Was bedeuten diese Befunde nun für die Schwefelzugabe unter Industriebedingungen. Die Schwefelzugabe muss drei Randbedingungen genügen:

- die Glasschmelze muss ausreichend geläutert werden,
- redoxabhängige Eigenschaften wie die Farbe müssen sicher eingestellt werden und

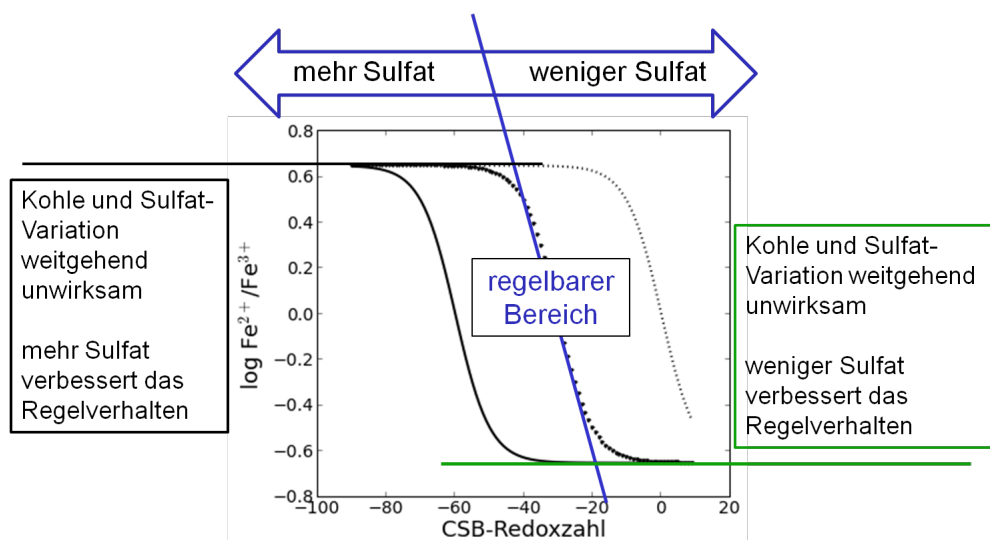


Abbildung 7: Zusammenfassung

- die Emissionen müssen die gegebenen Grenzwerte einhalten.

Abb. 7 fasst die Möglichkeiten für eine Redoxregelung durch Sulfat- bzw. Kohlezugabe zusammen. Redoxabhängige Eigenschaften wie die Farbe lassen sich nur in dem mittleren Bereich durch Variation der Kohlezugabe ändern. Umgekehrt ist die Produktion in den Randbereichen von Vorteil beim Einsatz von Rohstoffen mit stark schwankenden Redox-eigenschaften wie Recycling-Scherben. Auch die Variation der Sulfat-Konzentration im Filterstaub hat im Bereich der Sättigung keinen Einfluss, solange der Übergangsbereich ausreichend weit vom aktuellen Arbeitspunkt entfernt ist.

Literatur

- [1] BARTON, J.L. ; CHOPINET, M.-H.: The problem of predicting the redox state of a glass. In: *Proc. 1st Int. Conf. on Adv. Fusion Glass* (1988)
- [2] BASSINE, J. F. ; MESTDAGH, M. M. ; ROUXHET, P. G. ; CANGH, L. V.: Redox buffering by sulphate and carbonate during the melting of reduced soda-lime-silica glasses. In: *Glass Technol.* 28 (1987)
- [3] JOHNSTON, W. D.: Oxidation-Reduction Equilibria in Iron-Containing Glass. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964), S. 198–201
- [4] MANRING, W.H. ; DIKEN, G.M.: A practical approach to evaluating redox phenomena involved in the melting-finishing of soda-lime glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids* (1980)

- [5] MÜLLER-SIMON, H.: Schlussbericht zum AiF/IGF-Forschungsvorhaben Nr. 10397 N: Messanordnung zur Kontrolle der Farbe und des Läuterzustandes industrieller Glasschmelzen. / Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e.V. 1997. – Forschungsbericht
- [6] MÜLLER-SIMON, H.: Schlussbericht zum AiF/IGF-Forschungsvorhaben Nr. 12638 N: Minderung der Schwefelemissionen industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke. / Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e.V. 2003. – Forschungsbericht
- [7] MÜLLER-SIMON, H. ; HÜTTENTECHNISCHE VEREINIGUNG DER DEUTSCHEN GLASINDUSTRIE (Hrsg.): *Elektronenaustausch zwischen Paaren polyvalenter Elemente in technischen Gläsern und seine Auswirkungen auf die industrielle Glasherstellung*. Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, 2007
- [8] SIMPSON, W. ; MYERS, D. D.: The redox number concept and its use by the glass technologist. In: *Glass Technology* 19 (1978), S. 82–85