

Zerstäubung von Borosilikat- Glasschmelzen zur direkten Formung von Mikrohohlglaskugeln

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
M.Sc. Tobias Helling
aus
Münchberg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel
Prof. Dr.-Ing. Thorsten Gerdes

Diese Dissertation ist im Rahmen einer kooperativen Promotion mit der
Technischen Hochschule Deggendorf entstanden.

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2024

Lehrstuhl für Keramische Werkstoffe
Universität Bayreuth
(2025)

Kurzfassung

Mikrohohlglaskugeln (MHGK) sind Bestandteil vieler Verbundwerkstoffe, um deren materialtechnische Eigenschaften zu optimieren. Aufgrund ihrer geringen Dichte bei gleichzeitig hoher mechanischer sowie chemischer Stabilität, bieten sich MHGK zur Anwendung in unterschiedlichsten Bereichen wie der Automobil- und Bauindustrie an. Im industriellen Bereich werden MHGK aktuell aus einem Glaspulver hergestellt, welches in vorangehenden Schritten bereitgestellt werden muss. Das Glaspulver wird anschließend in einem heißen Gasstrom wieder aufgeschmolzen, sodass durch Gasbildungsreaktionen eines dem Glas zugesetzten Blähmittels Hohlkugeln ausgeformt werden. Alternative Verfahren zur Herstellung von MHGK aus der Schmelze generieren zunächst kleine Tropfen und benötigen anschließend weitere Nacherhitzungsschritte zur Ausformung der Hohlkugel.

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, einen Prozess zu entwickeln, welcher eine direkte Herstellung von MHGK in einem Prozessschritt ermöglicht. Dabei sollte mittels eines koaxialen Düsensystems ein senkrecht fließender Schmelzstrahl in einzelne Tropfen zerstäubt werden, welche unmittelbar danach zu MHGK ausgeformt werden. Neben der Entwicklung einer geeigneten Glaszusammensetzung standen die Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf den Prozess sowie auch die Abschätzung notwendiger Anpassungen für weitere Optimierungen im Vordergrund.

Als erster Schritt wurde ein niederviskoses Glas entwickelt, um einen Zerstäubungsprozess zu ermöglichen. Es musste zeitgleich sichergestellt werden, dass die Ausformung zu MHGK mit dem verwendeten Glas möglich ist. Zur Berechnung der Glaseigenschaften wurde die Software SciGlass[®] verwendet. Damit konnte ein niederschmelzendes Borosilikatglas entwickelt werden, dessen Viskosität sich bei Verarbeitungstemperatur im Bereich von 1 – 2 Pa·s befindet, ohne, dass das zugesetzte Blähmittel (Natriumsulfat) durch ungewollte Gasbildung vorzeitig entweicht. Das Gasbildungsverhalten der Glaszusammensetzung wurde mittels simultaner thermischer Analyse und Laborschmelzen mit anschließender Elementanalyse untersucht. Der Nachweis zur Eignung der Glaszusammensetzung für die Bildung von MHGK wurde an einem Versuchsstand zur Herstellung von MHGK auf Pulverbasis erfolgreich durchgeführt.

Zur praktischen Umsetzung und Untersuchung des Prozesses wurde ein Teststand im Technikumsmaßstab aufgebaut. Für den Prozess wurde ein Freifall-Zerstäuber-System entwickelt, welches durch die Verwendung eines Methan-Sauerstoff-Luft-Gemisches den Betrieb als Brenner ermöglicht. Somit konnte sowohl die Glasschmelze zu einzelnen Tropfen zerstäubt als auch parallel eine heiße Prozesszone oberhalb der Gasbildungstemperatur für das Blähen der zerstäubten Tropfen zu MHGK erzeugt werden. Bei den untersuchten Prozessparametern handelte es sich primär um den verwendeten Gasvolumenstrom, die Gasmischung sowie die Temperatur der Schmelze. Zur Analyse des Prozesses wurden unterschiedliche bildgebende Verfahren verwendet. Zudem wurden die Ausbeute an MHGK sowie die Größenverteilung und Morphologie aller Partikel untersucht. Als Analysemethoden wurden Siebanalyse, Lasergranulometrie und Mikroskopie eingesetzt.

Zur Ermittlung messtechnisch nicht erfasster Prozessparameter wurde eine numerische Simulation eines 3D-Modells des Versuchsaufbaus mit der Software StarCCM+[®] entwickelt. Diese bildet einerseits den Verbrennungsprozess der Gasphase ab. Andererseits wurde mittels

einer Partikelsimulation das Temperaturverhalten der Tropfen im Prozess untersucht, um so Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und den experimentellen Ergebnissen herstellen zu können. Zusätzlich wurde zur Bestimmung der Temperatur der Schmelze am Zerstäubungspunkt ein separates Modell entwickelt, welches durch eine Diskretisierung des Schmelzstrahls dessen Erwärmung bis zur Zerstäubung abschätzt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass zwar in allen Versuchen MHGK erzeugt wurden, sich allerdings nur ein kleiner Teil der gebildeten Tropfen zu Hohlkugeln aufblähte (max. 170 ppm). Die Untersuchung nicht geblähter Partikel zeigt, dass sich der mittlere Partikeldurchmesser $D_{50,3}$ mit zunehmendem Gasvolumenstrom bei einer berechneten Gasgeschwindigkeit von 279 m/s bis auf einen Durchmesser von 351 μm reduziert. Die Mischung des Gases sowie die Änderung der Glastemperatur zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Größenverteilung. Auch bildete sich bei allen Versuchen eine Faserfraktion im einstelligen Prozentbereich, wobei der Anteil sowohl mit erhöhtem Gasstrom als auch mit geringerem Brenngasanteil in der Gasmischung anstieg.

Bei der Analyse der MHGK wurden, unabhängig von den Prozessparametern, mittlere Durchmesser im Bereich von 15 – 20 μm sowie Wandstärken von meist weniger als 1 μm ermittelt. Eine Rückrechnung ergab, dass sich vorwiegend Tropfen mit einem Durchmesser von 13 μm oder kleiner zu Hohlkugeln ausformten. Als mögliche Ursachen für die annähernd konstante Größenverteilung wurde einerseits ein mögliches Überblähen überhitzter kleinerer Tropfen angeführt. Andererseits deuten die Partikelsimulation sowie eine qualitative Abschätzung der Gasbildung in den Tropfen darauf hin, dass größere Tropfen aufgrund geringerer Maximaltemperaturen eine deutlich geringere Gasbildung erfahren, was eine Ausbildung von MHGK verhindert.

Im Hinblick auf die Ausbeute an MHGK zeigte sich eine Verbesserung mit zunehmendem Gasstrom und damit erhöhter Gasgeschwindigkeit. Auch nahm der Anteil an MHGK durch eine Erhöhung des Brenngasanteils in der Gasmischung sowie eine höhere Glastemperatur während der Schmelzbereitstellung zu. Die Hauptursache für die geringe Ausbeute ist vor allem auf die unzureichende Zerstäubung der Schmelze zurückzuführen, da nur etwa ein Gewichtsprozent der gebildeten Tropfen ausreichend kleine Durchmesser ($< 13 \mu\text{m}$) besitzt.

Für potenzielle Prozessoptimierungen wurden abschließend auf Basis empirischer Korrelationen aus der Literatur Abschätzungen zum Einfluss verschiedener Prozessparameter zur Berechnung der Partikelgrößen bei der Schmelzzerstäubung getroffen. Es ergab sich, dass mit dem verwendeten Prozess eine Reduzierung der Viskosität der Schmelze (einstelliger $\text{mPa}\cdot\text{s}$ - Bereich) sowie eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit auf teils mehrere tausend Meter pro Sekunde notwendig wäre, um eine mittlere Partikelgröße von 13 μm zu erhalten. Auch eine Verringerung des zugeführten Durchmessers des Schmelzstrahls würde eine weitere Verbesserung mit sich bringen.

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass es möglich ist, MHGK direkt aus der Schmelze in einem einzelnen Prozessschritt herzustellen. Dadurch konnte sowohl ein Beitrag im Bereich der Bereitstellung von Glashalbzeugen als auch im Bereich der Zerstäubung von Glasschmelzen geleistet werden. Auch wurde aufgezeigt, welche Prozessparameter im Rahmen des untersuchten Prozesses einen merklichen Einfluss auf den Bildungsprozess von MHGK haben und wie der Prozess noch weiter optimiert werden kann.

Abstract

Hollow glass microspheres (HGM) are used in many technical applications to optimize the material properties of the resulting composite materials. Because of their low density and high mechanical and chemical durability, HGM can be used in various fields, e.g. the automotive or construction industry. In the industrial sector, HGM are currently produced from glass powder, which is provided in prior steps. The glass powder is then melted using a hot gas stream. During that process, gas formation reactions caused by blowing agents added to the glass melt occur. Thereby, a hollow, spherical shape is formed. Alternative processes directly produce small droplets from the melt but require subsequent heating steps to create a hollow sphere. Therefore, the objective of this thesis was the development of a process for direct production of HGM in one single process step. For that, a coaxial nozzle system was used to atomize a vertical melt stream into small droplets, immediately forming HGM. Besides the development of a suitable glass composition, the work focused on the influence of several parameters on the process, as well as the assessment of necessary adaptations for further optimization steps.

First, a low-viscosity glass, enabling the atomization process, was developed. It also had to be ensured that the production of HGM is possible with the selected glass composition. SciGlass[®] software was used for the calculation of the glass properties. Thereby, a low-viscosity borosilicate glass with a viscosity of 1 – 2 Pa·s at the processing temperature was developed, ensuring no early leakage of the blowing agent (sodium sulfate). Gas formation behavior was analyzed utilizing simultaneous thermal analysis and laboratory tests with subsequent elemental analysis. The suitability of the glass composition for the formation of HGM was verified with a test rig used for the formation of HGM from glass powder.

For practical implementation and investigation of the process, a test rig on a pilot plant scale was developed and built. The atomization process was realized using a free-fall atomizer system, also enabling the usage as a burner system by using a gas mixture consisting of methane, oxygen, and pressurized air. With this system, the melt was atomized to single droplets, and, simultaneously, a hot process area above the gas forming temperature for the formation of the HGM was created. Gas volume flow, gas mixture, and the operating temperature of the glass melt were the main process parameters investigated. For process analysis, several imaging techniques were employed. Produced particles were tested regarding the yield of HGM, particle size distribution, and the morphology of all particles. As analyzing methods, sieving analysis, laser granulometry, and microscopy were applied.

To determine the process parameters that are not experimentally measured, a numerical simulation of a 3D-model of the experimental setup was implemented using the software StarCCM+[®] to simulate the combustion process. Also, the temperature profile of simulated droplets was investigated to establish correlations between the process parameters and the experimental results. Additionally, a discretized model was developed to estimate the temperature change of the melt up to the atomization point.

The results show the generation of HGM in all experiments, but only a small share of the generated droplets formed HGM (max. 170 ppm). Analysis of the solid particles that did not expand showed a reduction of the medium particle diameter $D_{50,3}$ to 351 μm by an increasing gas volume flow with a calculated gas velocity up to 279 m/s. The gas mixture as well as the operating temperature of the glass melt did not influence particle size distribution significantly. In all experiments a glass fiber fraction, representing proportions in the single-digit percentage area, were generated. Higher gas volume flow, as well as a smaller combustion gas proportion, increased the amount of fibers.

Analysis of the HGM showed a medium diameter of 15 – 20 μm with a wall thickness lower than 1 μm , both independently of the process parameters applied. Based on this observation, an origin diameter of 13 μm or lower for droplets predominantly forming HGM was calculated. Possible reasons for this constant size distribution of the microspheres are, on the one hand, overinflation or bursting of overheated smaller droplets. On the other hand, the particle simulation in combination with qualitative estimation of the gas formation in the droplets indicated lower maximum temperatures in bigger droplets, and, thus, lower gas formation. Therefore, it was concluded that these droplets could not form to HGM.

Regarding the yield of HGM, increasing the gas flow and, therefore, increasing the gas velocity led to an improvement. Secondary, the yield increases with a higher share of the fuel gas in the mixture and a higher operating temperature of the glass melt. The main reason for the low yield of HGM was primarily attributed to the insufficient atomization process, as only one weight-percent of the produced droplets reached sufficient diameters of 13 μm or less.

For possible process optimization, the influence of several process parameters on the atomization of the melt and the particle size, based on several empirical correlations from the literature, were estimated. The results showed that a reduction of the melt's viscosity (single-digit mPa·s range) and an increase of the gas velocity to several thousand meter per second would be mandatory to reach the required particle size of 13 μm . Also, a reduction of the diameter of the melt stream could entail an improvement.

Overall, this study proved the straightforward production of HGM from the melt in a single step. This poses a contribution in the field of semi-finished glass product production as well as in the field of glass melt atomization. Furthermore, it was demonstrated which process parameters have a significant impact on the formation process of HGM within the analyzed framework. Additionally, suggestions were made on how the process can be further optimized.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	v
1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1 Stand der Technik zur Herstellung von Mikrohohlglaskugeln.....	5
2.2 Zerstäubung von Fluiden.....	8
2.2.1 Verfahren in der Zerstäubungstechnik.....	8
2.2.2 Zerfallsprozess in externer Zweiphasenzerstäubung	11
2.2.3 Einfluss des Fluids auf den Zerstäubungsprozess.....	16
2.2.4 Einfluss des Heißgases auf den Zerstäubungsprozess	18
2.3 Tropfenverhalten in Gasströmungen.....	20
2.3.1 Flugverhalten	20
2.3.2 Temperaturverlauf.....	22
2.4 Struktur und Eigenschaften von Glasschmelzen	23
2.4.1 Definition und Struktur von Glas.....	23
2.4.2 Physikalische Eigenschaften von Glas.....	25
2.5 Gasbildung in Glasschmelzen durch Natriumsulfat.....	28
3. Methodisches Vorgehen.....	35
3.1 Entwicklung eines niedrig schmelzenden Modellglases	35
3.1.1 Berechnung der Glaseigenschaften.....	36
3.1.2 Durchführung von Laborschmelzen.....	36
3.2 Überprüfung der Blähfähigkeit.....	37
3.3 Konzept und Aufbau der Versuchsanlage	38
3.3.1 Schmelzaggregat	39
3.3.2 Brennersystem.....	40
3.3.3 Medienversorgung und Peripherie	42
3.4 Versuchsplanung und -durchführung	43
3.4.1 Bereitstellung der Glasschmelze.....	43
3.4.2 Versuchsdurchführung bei Zerstäubungsversuchen	43
3.4.3 Festlegung der Versuchsparameter	44
3.5 Charakterisierungsmethoden	45
3.5.1 Glaszusammensetzung	45

3.5.2	Viskosität	47
3.5.3	Untersuchung der Sulfatzersetzung	47
3.5.4	Bestimmung der Prozessparameter am Versuchsstand.....	48
3.5.5	Visuelle Prozessbetrachtung	50
3.5.6	Partikelanalyse	51
3.6	Simulation der Gasströmung und Tropfenbewegung.....	53
3.6.1	Modellerstellung für die Strömungssimulation	53
3.6.2	Berechnung der Tropfeneigenschaften im Simulationsmodell.....	58
3.7	Berechnung der Schmelztemperatur am Zerstäubungspunkt.....	59
3.8	Berechnung der Prozesskennzahlen und Anpassung empirischer Korrelationen	60
4.	Ergebnisse.....	63
4.1	Entwicklung des Modellglases.....	63
4.1.1	Berechnung und Untersuchung der Gläser	63
4.1.2	Untersuchung des Schmelzeigenschaften am Versuchsstand.....	66
4.1.3	Gasbildungsverhalten in der Glasschmelze	69
4.1.4	Überprüfung der Blähfähigkeit des Modellglases	70
4.2	Zerstäubungsverhalten der Glasschmelze	72
4.2.1	Visuelle Analyse des Zerfallsprozesses	72
4.2.2	Partikelmorphologie der Vollkugeln.....	76
4.2.3	Größenverteilung der Vollkugeln	77
4.3	Ausbildung von Mikrohohlglaskugeln aus der Schmelze.....	85
4.3.1	Partikelmorphologie ausgebildeter Mikrohohlglaskugeln.....	85
4.3.2	Ausbeute der Mikrohohlglaskugeln.....	86
4.3.3	Größenverteilung	87
4.4	Simulationsergebnisse.....	90
4.4.1	Strömungsverhalten im Gesamtmodell.....	90
4.4.2	Strömungsverhalten im Teilmodell	95
4.4.3	Berechnung der Schmelztemperatur am Zerstäubungspunkt	101
4.4.4	Untersuchung des Tropfenverhaltens in der Gasströmung.....	102
4.5	Anwendung empirischer Gleichungen auf den Zerfalls-prozess	104
5.	Diskussion	109
5.1	Entwicklung des Modellglases.....	109
5.2	Versuchsaufbau	110
5.3	Bewertung der Prozessmodellierung.....	111
5.4	Ergebnisbewertung des Zerstäubungsprozesses.....	113

5.5 Ergebnisbewertung zum Blähprozess.....	118
6. Zusammenfassung.....	123
Anhang	127
A. Versuchsübersicht.....	127
B. Informationen zur Auswertung der Versuchsproben	128
C. Weiterführende Informationen zur Strömungssimulation.....	132
D. Weiterführende Informationen zum Berechnungsschema der Glastemperatur am Zerstäubungspunkt.....	135
E. Ergänzende experimentelle Ergebnisse.....	137
F. Ergänzende Ergebnisse zur Strömungssimulation	142
G. Experimentell und simulativ ermittelte Prozessparameter	143
H. Berechnete Glastemperaturen am Zerstäubungspunkt	146
I. Ergänzende Ergebnisse zu berechnetem Verlauf der Tropfentemperatur	146
J. Ergänzende Ergebnisse zu empirischen Korrelationen	148
Abkürzungen und Symbole	150
Abbildungsverzeichnis	156
Tabellenverzeichnis	161
Literaturverzeichnis	162
Eigene Publikationen	172
Danksagung.....	173
Lebenslauf	175

1. Einleitung und Zielsetzung

Bei der Entwicklung neuer technischer Werkstoffe wird häufig eine Kombination von physikalischen Eigenschaften wie Festigkeit, geringe Dichte oder Isolationseigenschaften gefordert. Für Spezialanwendungen konnten durch den Einsatz von Mikrohohlglaskugeln (MHGK) so verbesserte Eigenschaftskombinationen erreicht werden. MHGK sind mikroskopisch kleine, kugelförmige Hohlkörper, welche meist aus Kalk-Natron-Borosilikatglas hergestellt werden [1–3]. In der Literatur genannte Größenbereiche der MHGK liegen zwischen 10 μm und 200 μm bzw. 300 μm [1,4,5]. Ihre Wandstärke variiert im Bereich von 0,5 μm bis 2 μm [5]. Aufgrund ihres Hohlvolumens besitzen sie eine geringe Dichte in Bereichen von beispielsweise 0,13 g/cm^3 bis 0,6 g/cm^3 . Sie weisen eine hohe mechanische Stabilität mit Druckfestigkeiten von teilweise mehr als 1000 bar auf. Die Wärmeleitfähigkeit von MHGK hängt von der Kugelgröße und deren Wandstärke ab und bewegt sich beispielsweise im Bereich von 0,05 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ bis 0,20 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. [6] Gleichzeitig besitzen MHGK eine hohe chemische und thermische Stabilität [7].

Ein großes Anwendungsgebiet für MHGK befindet sich im Baubereich als Füllstoff in Farben, Mörteln, Spachtelmassen oder Dämmputzen [6,8–10]. Auch im Kunststoffbereich, insbesondere beim Spritzguss- oder dem Sheet Moulding Compound (SMC)-Verfahren, kommen MHGK aufgrund der hohen mechanischen und thermischen Stabilität häufig zum Einsatz [3,11,12]. Dadurch wird, neben einer Gewichtsreduzierung, auch eine Erhöhung der Stabilität im Verbundwerkstoff erreicht. Weitere Anwendungsgebiete sind die Kryotechnik, die Sprengstoffherstellung, Öl- und Tiefseebohrungen, Unterwasserpipelines und Schwimmelemente [6,13]. Darüber hinaus werden immer neue Anwendungsmöglichkeiten untersucht, wie beispielsweise bei der Wasserstoffspeicherung oder der Medizintechnik [14–19].

Mikrohohlglaskugeln werden aktuell im industriellen Maßstab durch Gasbildungsreaktionen in aufgeschmolzenen Glasparkeln hergestellt. Dabei werden diese durch einen sogenannten „Blähprozess“ zu ihrer Hohlkugelstruktur ausgeformt. Eine eingehendere Beschreibung etablierter Prozesse befindet sich in Abschnitt 2.1. Aktuell ist vor allem die Bereitstellung des Ausgangsmaterials in Form des Glaspulvers mit einem hohen Zeit- und Kostenaufwand sowie mehreren Prozessschritten verbunden. Aus diesem Grund ist die Entwicklung effizienter Herstellungsverfahren von großem praktischem Interesse [7].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird dazu ein neuartiger Prozess zur Herstellung von MHGK untersucht. Das Ziel der Entwicklung ist es, die direkte Herstellung von MHGK aus der Schmelze in einem Prozessschritt bzw. einem Prozessraum ohne anschließende Nacherwärmung zu realisieren. Dies soll durch einen Zerstäubungsprozess mit unmittelbar anschließendem Blähen der Glaspulver durch ein Brennersystem erreicht werden. Die hier beschriebenen Arbeiten wurden zum großen Teil im Rahmen des Entwicklungsprojektes „*Entwicklung eines Herstellungsprozesses zur Reduzierung des Energiebedarfs für die Herstellung von Mikrohohlglaskugeln (MHGK) durch direkte Herstellung aus der Glasschmelze (MicroBubble)*“ der Fördermaßnahme FHprofUnt (FKZ: 13FH132PX8) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) durchgeführt.

Für das direkte Zerstäuben der Schmelze und Blähen zu MHGK muss einerseits die Glasschmelze in einzelne Tropfen zerstäubt werden, andererseits muss das in der Schmelze enthaltene Blähmittel thermisch aktiviert werden, um eine Hohlkugel auszubilden. Abbildung 1-1 a) zeigt das Konzept des Prozesses. Dies erfordert sowohl den Eintrag kinetischer Energie (siehe Abschnitt 2.2) als auch thermischer Energie (siehe Abschnitt 2.5) in die Schmelze. Beides wird durch einen Gasbrenner bereitgestellt. Über die Verbrennungsenthalpie wird thermische und durch die Gasströmung kinetische Energie erzeugt. Die senkrecht nach unten strömende Glasschmelze wird mittig in die koaxial verlaufende Brennerflamme geleitet. In der Flamme kommt es zum Zerstäubungsprozess der Schmelze. Die entstehenden Tropfen werden in der heißen Abgaszone auf bzw. über die Blähtemperatur $T_{\text{Bläh}}$ erhitzt, so dass die Glaspfropfen zu MHGK gebläht werden.

In den einzelnen Schmelztröpfchen bilden sich Gasblasenkeime, die durch Gasbildungsreaktionen in den Tropfen wachsen und diese „aufblähen“. Köhlen die geblähten Tropfen bei Verlassen des heißen Prozessbereiches wieder ab, kommt es zu einem Erstarren des Glases und dem Erhalt der Hohlkugelform. Ein Schema des Modells zur Ausformung eines Tropfens zu einer Mikrohohlkugel mit Durchmesser D_{MHGK} und Wandstärke s ist in Abbildung 1-1 b) dargestellt.

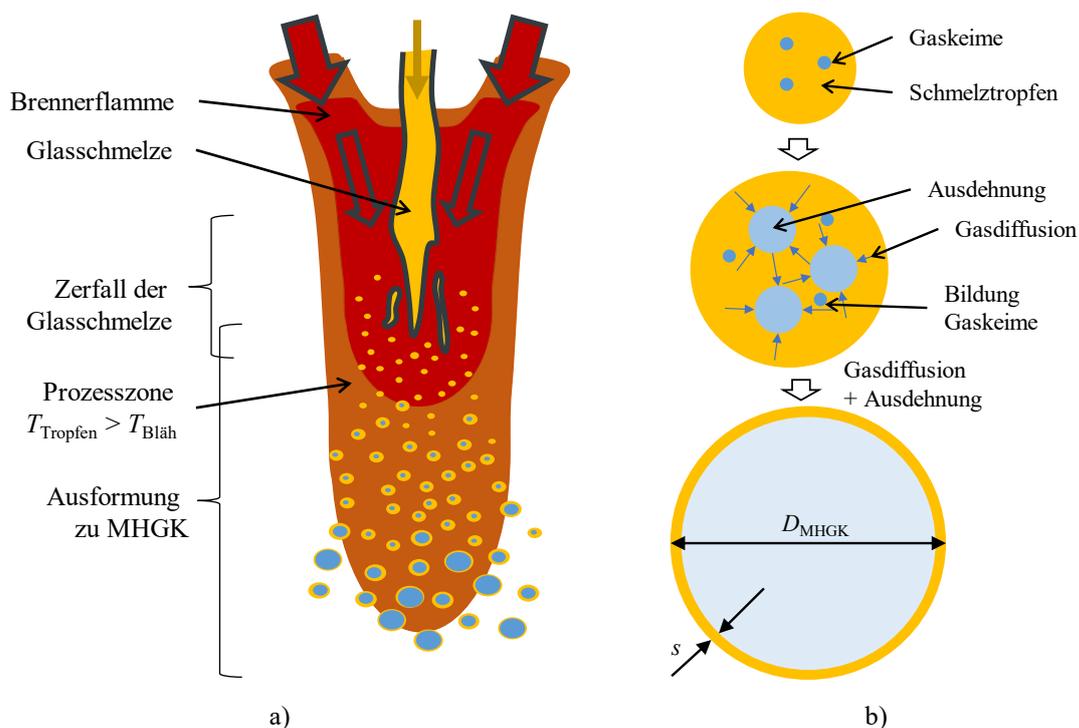


Abbildung 1-1: Grundprinzip des untersuchten Prozesses a) Gesamtprozess b) Detaildarstellung des Formungsprozesses von Mikrohohlglaskugeln.

Die vorliegende Arbeit umfasst die Entwicklung eines Modellglases zur direkten Herstellung von MHGK. Dazu werden die Glaseigenschaften vorab modelliert und experimentell abgeglichen. Auch wird das Gasbildungsverhalten des Blähmittels im Glas untersucht.

Ein weiterer Punkt ist die Entwicklung eines Versuchsstands zur Umsetzung des in Abbildung 1-1 a) vorgestellten Prozesses. Auf Basis der theoretischen Grundlagen werden relevante Prozessparameter für die Prozessoptimierung identifiziert. Der Einfluss dieser Parameter auf den Zerstäubungs- sowie Blähprozess zu MHGK werden ermittelt und untersucht, wie sich diese auf die jeweiligen Teilprozesse auswirken.

Dazu wird der Prozess sowohl visuell mittels Bildanalysen als auch durch Untersuchung der gebildeten Partikel charakterisiert. Der Fokus liegt dabei auf dem Vergleich der Partikelmorphologie und -größenverteilung bei verschiedenen Prozessparametern. Ebenso wird die erreichte Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln ermittelt und diskutiert.

Die Zerstäubung wird mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen charakterisiert. Dazu werden relevante Prozessparameter messtechnisch ermittelt und Parameter, die nicht durch Messung erfasst werden, durch numerische Simulationen bestimmt. Der Prozessraum wird dazu in ein geeignetes Simulationsmodell überführt sowie der Verbrennungsprozess modelliert und validiert. Zudem werden Tropfentemperaturen innerhalb des Prozessraums berechnet, um Rückschlüsse auf die Bildung der MHGK ziehen zu können. Eine abschließende Parameteranalyse gibt Aufschluss darüber, welche Prozessparameter eine weitere Prozessoptimierung z.B. in Hinblick auf die Tropfendurchmesser und damit die Ausformung von Mikrohohlglaskugeln erlauben.

2. Theoretische Grundlagen

Nachfolgend werden, neben dem Stand der Technik zur Herstellung von Mikrohohlglaskugeln (Abschnitt 2.1), die notwendigen theoretischen Grundlagen für die Prozessentwicklung und Untersuchungen dieser Arbeit beschrieben. Dazu ist es zweckmäßig, den Gesamtprozess in folgende Teilbereiche aufzugliedern (Abschnitt 2.2 bis 2.5):

1. Zerstäubung der Glasschmelze
2. Tropfenverhalten in der Prozesszone
3. Eigenschaften von Glasschmelzen
4. Gasbildung in Glasschmelzen

2.1 Stand der Technik zur Herstellung von Mikrohohlglaskugeln

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurden unterschiedliche Herstellungsverfahren für Mikrohohlglaskugeln entwickelt. Nachfolgend werden sowohl die industriell als auch die im Zusammenhang mit den hier durchgeführten Arbeiten relevantesten Verfahren beschrieben.

Das in seinem Grundprinzip aktuell immer noch meistgenutzte Verfahren aus dem Jahr 1968 verwendet ein pulverförmiges Ausgangsmaterial in Form eines Glasmehls [5,7,20]. Zur Herstellung dieses Glasmehls wird das Glas zusammen mit einem Blähmittel, oft Natriumsulfat (Na_2SO_4), erschmolzen [2]. Letzteres verbleibt während des Schmelzprozesses im Glas bzw. bleibt ein Teil der gebildeten Gase unter anderem durch Resorption während der Abkühlung im Glas. Das Glas wird im erstarrten Zustand zu Partikelgrößen im Bereich von 20 – 80 μm [20] bzw. bis mehrere hundert Mikrometer [21] vermahlen und anschließend durch einen Heißgasstrom in einen Schachtofen geblasen. In der heißen Gasphase schmelzen die einzelnen Partikel und formen sich aufgrund der Oberflächenspannung zu runden Tropfen [22–24]. Die verwendeten Gastemperaturen befinden sich in einem Bereich von 1100 °C – 1500 °C [5] bei Verweilzeiten von unter einer Sekunde bis zu drei [20] bzw. zehn [25] Sekunden. Dabei kommt es zur Gasfreisetzung durch das zugesetzte Blähmittel [24]. Durch die gebildeten Gase findet ein „Aufblasen“ des Tropfens statt. Verlässt dieser die heiße Zone und kühlt ab, kommt es zu einer Verfestigung der Schale und die Hohlkugelform bleibt erhalten. [22,25] Das Herstellungsverfahren mit einem pulverförmigen Ausgangsstoff variiert teils merklich in seiner technischen Ausführung. So sind sowohl Varianten mit entlang bzw. entgegen der Schwerkraft geführten Pulverströmen beschrieben. Durch abwärts gerichtete Pulverströme wird aufgrund der geringeren Verweilzeit eine Herstellung kleinerer Mikrohohlglaskugeln begünstigt [4,26]. Veatch et al. [25] beschreiben in einem Patent als Nachteil des abwärts gerichteten Prozesses, dass größere Partikel die Prozesszone schneller durchlaufen und dadurch nicht so gut gebläht werden können, während bei kleinen, langsameren Partikeln die Gefahr des Überblähens und Aufplatzens besteht. Folglich ist für diesen Prozess eine enge Partikelgrößenverteilung der Ausgangspartikel notwendig. In aufwärtsgerichteten Systemen liegt dagegen der umgekehrte und damit günstigere Fall vor, dass größere Partikel eine längere Verweilzeit erfahren als kleinere Partikel und somit eine breitere Partikelgrößenverteilung effektiv gebläht werden kann.

Zur Erzeugung der heißen Prozesszone, in welcher der Blähvorgang in den Partikeln stattfindet, werden vorwiegend gasbefeuerte Schachttöfen verwendet. Jedoch gibt es auch elektrisch beheizte Schachttöfen. Diese bieten den Vorteil sehr genau regelbarer Heizzonen und damit präzise einstellbarer Temperaturprofile für die Ausformung der Mikrohohlglaskugeln. [27]

Neben den kontinuierlichen wurden ebenfalls diskontinuierlich arbeitende Verfahren entwickelt. Hintergrund ist die aufgrund inhomogener Strömungen und Temperaturverteilungen in den Ofensystemen schwer einstellbare Verweilzeit in kontinuierlichen Herstellungsprozessen. Bei dem diskontinuierlichen Verfahren wird der Ofenraum chargenweise mit Glasparkeln beladen. Der Ofen hat einen mittig nach oben gerichteten Brenner, welcher das für den Aufschmelz- und Blähprozess benötigte Temperaturfeld erzeugt. Durch die im Prozessraum zirkulierende Gasströmung werden die Partikel kontinuierlich in der Strömung gehalten. Nach der vorgegebenen Verweilzeit wird der Brennerbetrieb reduziert oder abgeschaltet, um die Partikel abzukühlen und ihre Verfestigung zu gewährleisten. Um ein Verkleben der Partikel zu verhindern, wird ein Gasstrom aufrechterhalten und kalte Luft in den Ofen eingeleitet. Nach der Abkühlung werden die Partikel entnommen. [28]

Eine weniger genutzte Methode zur Herstellung von MHGK ist die direkte Herstellung aus dem geschmolzenen Zustand. Hierfür wird die Glasschmelze in einem ersten Schritt in kleine Tröpfchen bis 50 μm [29] bzw. bis 1 mm [24] zerlegt. Diese werden anschließend durch einen nachgeschalteten Erwärmungsprozess zu MHGK aufgebläht. Eine Möglichkeit, die kleinen Schmelztropfen zu erzeugen, ist die mechanische Zerlegung in einzelne Elemente. Hier wird das bereits etablierte Verfahren zur Herstellung von Vollkugeln durch ein Schlagrad eingesetzt. Die erzeugten Schmelzpartikel werden durch die Beschleunigung während des Schneidprozesses in einer definierten Flugbahn einem Wärmetunnel zugeführt. Dabei zersetzt sich das in den Tropfen enthaltene Blähmittel aufgrund der Erwärmung des Tropfens und bläst diesen zu Mikrohohlkugeln auf. [24] Eine weitere Methode zur Erzeugung kleiner Schmelztropfen ist die Zerstäubung der Schmelze. Bei diesen Verfahren wird der Zerstäubungsprozess durch eine senkrecht zu einem abwärts fließenden Schmelzstrang angeordnete Gasdüse realisiert. Die mit hoher Geschwindigkeit (bis 1000 m/s) strömenden Heißgase (1500 – 2000 °C) treffen orthogonal auf die Glasschmelze und zerstäuben diese in kleine Tröpfchen, die anschließend durch die erzeugte Beschleunigung sowie zusätzliche Gasströmungen schräg in einen nachgeschalteten Wärmetunnel geleitet werden. Hier werden die Tropfen durch die Nacherwärmung (1100 – 1500 °C) zu Mikrohohlglaskugeln expandiert. Für den Prozess sind heiße Zerstäubergase notwendig, da die Schmelze ansonsten beim Zerstäubungsprozess abkühlt und es vorwiegend zu einer Faserbildung kommt. [29]

Neben der Formung von MHGK mit einem Pulver als Ausgangsbasis existieren ebenfalls Herstellungsverfahren auf Dispersionsbasis. So werden die Glasbestandteile wie Boroxid (B_2O_3), Recyclingglas oder auch Zement mit Blähmittel vermahlen und zu einer wässrigen Dispersion vermischt. Diese wird anschließend sprühgetrocknet und analog zu den bereits beschriebenen Prozessen mit reinem Glaspulver als Ausgangsmaterial zu MHGK aufgebläht. [30] In einem ähnlichen Prozess wird das Glaspulver mit einem brennbarem Fluid nassvermahlen. Diese Dispersion wird anschließend in einer Zerstäubungsanlage versprüht und gezündet, um so durch die entstehende Wärme den Blähprozess zu initiieren. [31,32]

Ein weiterer Herstellungsprozess basiert auf dem Sol-Gel-Verfahren, welches bereits Ende der 1950er entwickelt wurde. Dabei wird eine wässrige, mit verschiedenen Zusätzen versehene Silikat-Lösung mittels Sprühtrocknung und Mahlprozessen zu einem feinen Pulver verarbeitet. Dieses wird anschließend durch Erhitzung und Gasfreisetzung, analog zu den bereits beschriebenen Prozessen, zu MHGK aufgebläht. Zur Entfernung überschüssiger basischer Bestandteile werden die gebildeten Hohlkugeln im Anschluss in Säuren bzw. sauren Lösungen gereinigt, was im Vergleich zu den bereits beschriebenen Prozessen nicht nur einen zusätzlichen Prozessschritt mit sich bringt, sondern auch die Eigenschaften der Glaspartikel durch die chemische Nachbehandlung negativ beeinflusst. Auch sind der technische Aufwand sowie der Materialverbrauch des Sol-Gel-Prozesses im Vergleich zur Herstellung des Glaspulvers durch einen Schmelzprozess höher. [33]

Im Hinblick auf die verwendeten Glaszusammensetzungen für die Herstellung von MHGK existieren primär Informationen durch verschiedene Patente. Budov [5] und Bobkova et al. [1,2] erarbeiteten in diesem Zusammenhang Übersichten zu veröffentlichten Zusammensetzungen. Diese zeigen, dass vorwiegend Borosilikatgläser für die Herstellung von MHGK verwendet werden. So werden in einem Patent der Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M[®], USA) geeignete Glaszusammensetzungen mit Gewichtsanteilen 60 – 90 Gew.-% SiO₂, 1 – 30 Gew.-% B₂O₃, 2 – 20 Gew.-% Na₂O, 0 – 25 Gew.-% CaO, 0 – 10 Gew.-% P₂O₅, 0 – 5 Gew.-% F und 0,005 Gew.-% S angegeben [34]. Andere Glaszusammensetzungen des gleichen Unternehmens haben weitere Bestandteile wie Mischungen weiterer Alkaloide (5 – 16 Gew.-% Na₂O+K₂O+Li₂O) [20]. In der Verfahrensbeschreibung zur Hohlkugelherstellung nach Schlicke und Stache [29] mittels Zerstäubung und nachgeschaltetem Blähprozess sind weitere Bestandteile im einstelligen Prozentbereich wie ZnO (1 – 4 Gew.-%), Al₂O₃ (2 – 3 Gew.-%), BaO (1 – 2 Gew.-%) oder ZrO₂ (4 – 5 Gew.-%) genannt. Die daraus resultierenden Viskositäten am Verarbeitungspunkt sollen sich in einem Bereich von 50 – 150 mPa·s befinden. Budov und Stretsenko [3] geben weiter an, dass die Glaszusammensetzung für chemisch beständige Hohlkugeln einen Anteil an SiO₂ und B₂O₃ von insgesamt mindestens 70 Gew.-% betragen sowie ebenfalls ZnO, CaO und TiO₂ enthalten sollte. Weiter wird von Budov und Stretsenko [3] sowie Bobkova et al. [2] angegeben, dass es sich um ein oxidierendes Glas handeln sollte, um ein vorzeitiges Ausgasen des Blähmittels im Schmelzprozess zu verhindern (siehe dazu Abschnitt 2.5).

Ein wesentlicher Faktor für die Ausbildung von MHGK ist die Gasbildung in der Schmelze. Neben verschiedenen gelösten Gasen wie CO₂, N₂ oder auch Wasser [20] ist das bekannteste Blähmittel Natriumsulfat (Na₂SO₄), da Schwefeloxide in relativ großen Mengen in Schmelzen gelöst und damit die Eigenschaften der MHGK beeinflusst werden können [3]. Der Schwefeloxid-Anteil variiert für die Herstellungsprozesse bis 0,8 Gew.-% [33]. Für wissenschaftliche Untersuchungen zur Bildung von MHGK werden jedoch auch höhere Anteile verwendet [2]. Nach Budov und Stretsenko [3] besitzt Na₂SO₄ neben den gasbildenden Eigenschaften einen weiteren Vorteil im Hinblick auf die Ausbildung von MHGK. So reduziert Na₂SO₄ sehr effektiv die Oberflächenspannung der Schmelze, was sich positiv auf den Formungsprozess der Hohlkugeln auswirken soll. Neben Na₂SO₄ wurden auch Prozesse mit alternativen Blähmitteln wie Urea untersucht [21,22,35].

Für den Herstellungsprozess wird als weiterer Einflussfaktor die Gasatmosphäre angegeben. So beschreiben Budov [33] sowie verschiedene Patente [20,36,37], dass sich eine reduzierende Gasatmosphäre positiv auf die Gasbildung und dadurch auf den

Formungsprozess von MHGK auswirkt. Dabei wird Wasserstoff aufgrund seines hohen Diffusionsvermögens in Glas(-schmelzen) explizit als Atmosphärenbestandteil genannt, welcher effektiv Reduktions- und damit Gasbildungsreaktionen initiieren kann [36].

2.2 Zerstäubung von Fluiden

Allgemein bezeichnet „Zerstäubung“ (engl. „Atomization“) die Zerteilung eines kontinuierlichen Fluids in einzelne Tropfen unter Aufbringung von Arbeit bzw. Energie, wobei ebenfalls Begriffe wie Vernebeln oder Versprühen verwendet werden [38]. Die Nutzung dieses Prozesses, allgemein Zerstäubungstechnik genannt, findet in unterschiedlichsten technischen Bereichen Anwendung. So kommen Zerstäubungsprozesse beispielsweise in der Beschichtungstechnik, der Sprühtrocknung oder der Landwirtschaft zum Einsatz [38,39]. Aber auch im Alltag sind Zerstäubungs- bzw. Zerfallsprozesse von Flüssigkeiten nicht wegzudenken, da diese in Form von Deo- und Parfüm-Sprays, Duschköpfen oder Inhalatoren umgesetzt werden [40]. Eine weitere Anwendung ist die Zerstäubung von Metallschmelzen. Die daraus entstehenden Pulver werden in unterschiedlichsten Prozessen und Anwendungen wie beispielsweise bei Korrosionsschutzfarben verwendet [41]. Auch die Zerstäubung von Glasschmelzen ist in der Literatur beschrieben [41–43]. Da sich die vorliegende Arbeit primär mit letzterem beschäftigt, werden in den nachfolgenden Abschnitten zwar auch allgemein relevante Grundaspekte zur Zerstäubung behandelt, jedoch liegt der Fokus der Ausführungen vor allem auf jenen Zusammenhängen, die für Glasschmelzen relevant sind.

2.2.1 Verfahren in der Zerstäubungstechnik

Eine Möglichkeit zur Einteilung von Zerstäubungsprozessen ist die Unterscheidung nach dem Zerstäubungstyp. Eine beispielhafte, aber nicht zwangsläufig vollständige Einteilung ist: [38]

- Einstoff- und Druckzerstäubung
- Zweistoffzerstäubung
- Rotationszerstäubung
- Ultraschallzerstäubung
- Sonderzerstäuber

Das einfachste und am häufigsten verwendete Verfahren ist die Einstoff- bzw. Druckzerstäubung. Hierbei tritt ein Flüssigkeitsstrahl durch eine meist runde Öffnung unter Druck bzw. mit hoher Geschwindigkeit aus. Dieser wird durch Inhomogenitäten und deren Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium zunehmend destabilisiert, bis es zu einem Zerfall der Flüssigkeit in einzelne Tropfen kommt. Ein typisches Anwendungsbeispiel ist hierbei die Kraftstoffeinspritzung in Motoren. Eine weitere Variante der Einstoffzerstäubung ist die lamellenbildende Düse. Dabei wird der Flüssigkeitsstrahl durch eine spezielle Düsengeometrie zu einer breiten, dünnen Flüssigkeitslamelle aufgefächert. Diese zerfällt anschließend in kleine Tropfen. Dieser Typ kommt vor allem in Bereichen zum Einsatz, in denen eine flächige Verteilung des Fluids gewünscht ist, wie beispielsweise in der Landwirtschaft. [38] Die Verwendung von Druckzerstäubern bei Schmelzen wurde bisher nur bei Metallschmelzen untersucht, kommt jedoch nur selten zum Einsatz, da das Prinzip einen

unter Druck stehenden Schmelzbereich voraussetzen würde. Eine Ausnahme stellt die Verwendung einer unter Unterdruck stehenden Sprühkammer dar. [41]

Eine Zerstäubungstechnik, welche im Bereich von Schmelzen häufig eingesetzt wird, ist die Zweiphasenzerstäubung. Diese besitzt gegenüber der Druckzerstäubung den Vorteil, dass das zu zerstäubende Fluid dem Zerstäubungsprozess drucklos zugeführt werden kann [38]. Stattdessen wird ein zweites Fluid (Zerstäubungsmedium) mit hohem Druck bzw. hoher Geschwindigkeit in Kontakt mit dem zu zerstäubenden Fluid gebracht und somit dessen Zerfall in einzelne Tropfen initiiert [44]. Im Falle des Prozesses zur Herstellung von Mikrohohlglaskugeln bietet dieser Prozess den Vorteil, dass bei Einsatz eines Brenngasgemisches bereits durch die freigesetzte Wärme beim Verbrennungsprozess neben der Zerstäubung ein heißer Prozessbereich zur Ausformung von Mikrohohlglaskugeln entsteht. Aus diesem Grund wird nachfolgend primär auf die Zweiphasenzerstäubung mittels Gasströmung eingegangen.

Bei der Zweiphasenzerstäubung kann zwischen Systemen interner und externer Mischung unterschieden werden. Bei der internen Mischung treten die Flüssig- und Gasphase bereits im Düsensystem miteinander in Kontakt und es kommt in der Düse zu einer Gemischbildung. [38] Eine Variante davon ist das sogenannte „Effervescent“-Verfahren. Hier werden in der Fluidzuführung unter Druck stehende Gasbläschen in das zu zerstäubende Fluid eingebracht. Tritt dieses Gemisch anschließend aus der Düse aus, kommt es zu einer schlagartigen Expansion der Blasen und die Flüssigkeit wird somit von innen destabilisiert und in Tröpfchen zerstäubt (siehe Abbildung 2-1 a)). [45,46]

Für den hier betrachteten Prozess ist eine interne Mischung jedoch als nicht geeignet einzustufen, da sich das zündfähige Brenngasgemisch in diesem Fall vor der Zerstäubung in der weit über 1000 °C heißen Glasschmelze befindet und dort bereits zünden würde. Dies steht der notwendigen Ausbildung einer heißen Prozesszone im Zerstäubungsbereich entgegen und würde ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellen.

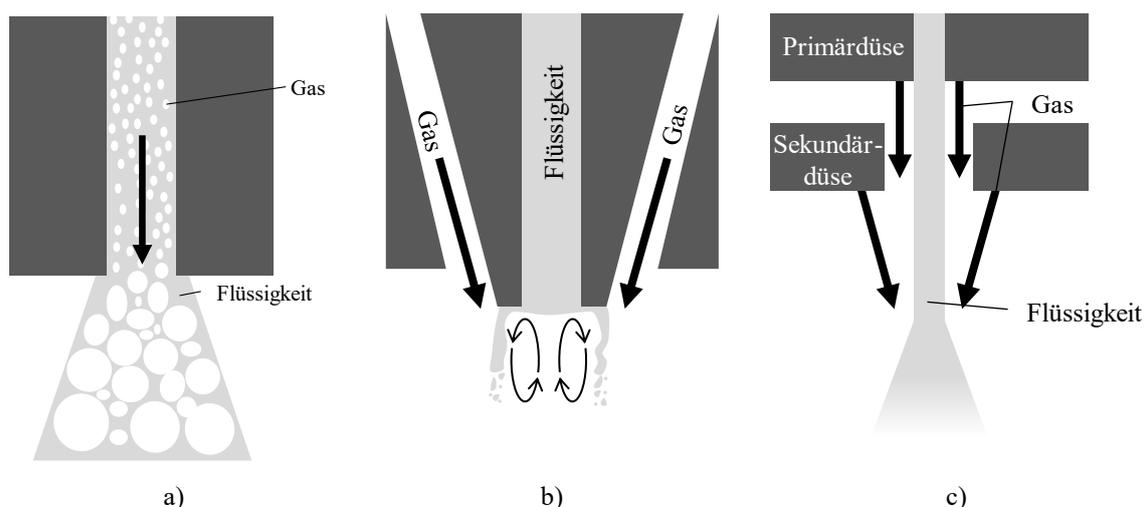


Abbildung 2-1: Schema Zweiphasenzerstäubung a) interne Mischung (Effervescent-Verfahren) b) externe Mischung nach Close-Coupled-Prinzip c) externe Mischung nach Freifall-Prinzip (a) nach Sovani, Sojka et al. [45], b) und c) nach Fritsching und Uhlenwinkel [47]).

Bei Zweiphasenzerstäubungen mit externer Mischung wird das Zerstäubermedium außerhalb der Düse mit dem zu zerstäubenden Fluid in Kontakt gebracht. Je nach Anwendungsfall gibt es hier ebenfalls unterschiedliche Varianten. So wird beispielsweise zwischen dem Freifall-Zerstäuber (engl. Free-Fall Atomzier, FFA) und dem Close-Coupled-Zerstäuber (engl. Close-Coupled Atomzier, CCA) unterschieden. Beispielhafte Darstellungen zu den beiden Konzepten befinden sich in Abbildung 2-1 b) und c). [47]

Bei dem CCA-System befinden sich die Gasauslässe in unmittelbarer Nähe zur Öffnung der zu zerstäubenden Flüssigkeit (Abbildung 2-1 b)). Die Öffnungen der Gasauslässe können sowohl achsparallel nach unten zum Fluidauslass, als auch in einem entsprechenden Winkel ausgerichtet sein [38,47]. Durch das Ausströmen des Gases durch ringförmige Auslässe entsteht ein Unterdruckgebiet im Bereich zwischen Flüssigkeit und Gasströmung, was eine Sogwirkung auf die Flüssigkeit zur Folge hat [43,48]. Auch kommt es aufgrund der entstehenden Rückströmungen des Gases zu einer Filmbildung der Flüssigkeit an der Düse im Bereich zwischen Flüssigkeits- und Gasöffnungen [38,43]. Für den Bereich der Schmelzzerstäubung bzw. der direkten Herstellung von Mikrohohlglaskugeln hat dieses System dadurch jedoch teils kritische Nachteile. So hat die Schmelze einen direkten Kontakt zu den Düsenbauteilen. Dies führt zu einem hohen Wärmeübertrag von der Schmelze auf die Düse, was eine drastische Abkühlung der Schmelze und letztendlich ein Erstarren dieser im bzw. am Düsensystem zur Folge haben kann. Dies führt zum Blockieren bzw. „Einfrieren“ der Düse. [43,47,49] Allerdings werden vereinzelt CCA-Systeme bei Metallschmelzen für unterschiedlichste Zwecke eingesetzt [50,51].

Beim Freifall-Zerstäuber tritt dagegen das zu zerstäubende Fluid aus einer Öffnung aus, welche keinen direkten Kontakt mit dem Düsensystem des Zerstäubermediums hat. Das Fluid fließt kontaktlos durch das Düsensystem und wird erst unterhalb dessen mit dem Zerstäubermedium in Kontakt gebracht (Abbildung 2-1 c)). Im Falle der Schmelzzerstäubung bietet dieses System den großen Vorteil der deutlich geringeren Wärmeübertragung von der Schmelze auf das Düsensystem. Wie auch beim CCA-System treten durch das Zerstäubergas Rückströmungen auf, was zu zurückfliegenden Tropfen an das Düsensystem und letztendlich wieder zur Blockade dessen führen kann. Um dem entgegenzuwirken, befindet sich oberhalb des Düsenrings mit dem Hauptgasstrom (Sekundärdüse) häufig ein weiterer Düsenring mit senkrecht angeordneten Gasöffnungen (Primärdüse). Diese reduzieren bzw. unterdrücken die durch die Sekundärdüse erzeugten Rückströmungen [52]. Auch sind die Düsenparameter bei FFA-Systemen im Vergleich zum CCA-System unabhängiger von den Schmelzflussparametern regelbar, da beispielsweise keine Sogwirkung durch einen Unterdruckbereich am Schmelzauslass entsteht [43]. Ein Nachteil des Systems ist, dass aufgrund des größeren Abstands der Gasöffnungen zur Schmelze ein Verlust der Gasgeschwindigkeit bis zum Zerstäubungspunkt stattfindet, was bei sonst vergleichbaren Prozessparametern zu einer schlechteren Ausbeute im Bereich feiner Partikel gegenüber dem CCA-System führt [41]. Für den Einsatz von Metallschmelzen sind Freifall-Zerstäuber ein etabliertes System, wobei bereits Untersuchungen zur Zerstäubung von Mineral- und Glasschmelzen durchgeführt wurden, was primär durch die Arbeiten von Lohner bzw. Lohner et al. beschrieben ist [43,52]. Ein wesentlicher Gegenstand der Untersuchungen war hierbei die Temperatur des Zerstäubermediums, welche erheblichen Einfluss auf die Partikelmorphologie hat, was in Abschnitt 2.2.4 genauer ausgeführt wird [43,52,53].

Aufgrund der genannten Vorteile des Freifall-Zerstäubers, wie der kontaktlosen Zerstäubung und der damit stabilen Prozessführung, wurde für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche ein entsprechendes System verwendet. Auch kann durch das extern zugeführte Gas bei Verwendung eines Brenngasgemisches die notwendige heiße Prozesszone realisiert werden. Dazu wurde das Düsensystem als Gasbrenner angepasst und die erzeugten Abgase als Zerstäubergasstrom verwendet. Eine derartige Nutzung eines solchen Zerstäubers ist in der Literatur so nicht bekannt und stellt somit eine technische Neuheit dar.

Da für die Zerstäubung von Schmelzen, insbesondere Glasschmelzen, noch weitere Verfahren existieren, werden nachfolgend weitere vorgestellt, ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. So kann für die Zerstäubung bzw. Zerteilung von Glasschmelzen ebenfalls die Rotationszerstäubung verwendet werden. Hierbei wird die Schmelze durch die Zentrifugalkräfte auf einer schnell rotierenden Scheibe bzw. einem Becher radial nach außen beschleunigt. Es bildet sich ein Flüssigkeitsfilm bzw. Lamellen, welche sich von der Rotorkante ablösen und im weiteren Verlauf zu kleineren Tropfen zerfallen. [54] Jedoch handelt es sich bei Rotationszerstäubern um vergleichsweise komplexe Aufbauten mit rotierenden, beheizten Bauteilen. Auch müsste für die Formung von Mikrohohlglaskugeln ein entsprechendes Heizsystem nachgeschaltet sein, um die entstandenen Tropfen bzw. wieder abgekühlten Glaspartikel zu Mikrohohlglaskugeln aufzublähen.

Ein ähnliches Problem ergibt sich bei der Ultraschall-Stehwellenzerstäubung. Mit diesem Prinzip lassen sich viskosere Fluide oder auch Glasschmelzen berührungslos in feinste Partikel mit mittlerem Durchmesser von 20 μm und kleiner zerstäuben. [42,55] Bei diesem Prinzip wird ein frei fließender Schmelzstrahl zwischen zwei Sonotroden bzw. einer Sonotrode und einem Reflektor geführt. Die Sonotrode erzeugt ein Stehwellenfeld, durch dessen Schallwellendruck die Schmelze bis zum Zerfall immer weiter verformt wird. Bei den durchgeführten Untersuchungen von Reich [42] zeigte sich eine deutliche Verbesserung der Zerstäubung durch eine Erhöhung des Umgebungsdrucks, da dieser direkt proportional in die Gasdichte des umgebenden Mediums und damit in den resultierenden Schalldruck eingeht. Dies bedingt für den Zerstäubungsprozess jedoch ein abgeschlossenes System, was die Komplexität der Prozesstechnik erhöht.

2.2.2 Zerfallsprozess in externer Zweiphasenzerstäubung

In Zerstäubungsprozessen wird grundlegend zwischen den beiden Zerfallsprozessen, Primärzerstäubung und Sekundärzerstäubung, unterschieden. Beim Primärzerfall handelt es sich um die Bildung einzelner Tropfen oder Ligamenten aus dem ursprünglich kontinuierlichen Fluidstrahl. Diese gebildeten Einzelfragmente können anschließend, je nach Prozessbedingungen, in weitere kleinere Tropfen zerteilt werden, was als Sekundärzerfall bezeichnet wird. Dieser findet so lange statt, bis die durch Tropfendurchmesser und Oberflächenspannung gegebenen Stabilitätskräfte der Tropfen die von außen einwirkenden Kräfte übersteigen [56]. Im Bereich der Zerstäubung von Schmelzen hat sich gezeigt, dass der Sekundärzerfall lediglich eine untergeordnete Rolle einnimmt [43]. Daher liegt der Fokus der nachfolgenden Ausführungen auf dem Primärzerfall.

Aus physikalischer Sicht entsteht der Zerfall eines Flüssigkeitsstrahls in umgebender Gasphase (ruhend oder strömend) durch hydrodynamische Instabilitäten in der Flüssigkeit. Ursachen für die Instabilitäten liegen in den Scherkräften zwischen Flüssigkeits- und

Gasphase, welche durch die Geschwindigkeitsdifferenz Δu (Gleichung (2-1)) zwischen Fluid (l) und Zerstäubergas (g) hervorgerufen werden [43,57]:

$$\Delta u = u_g - u_l \quad (2-1)$$

Die sich entwickelnden Störungen resultieren in anwachsenden Wellenbildungen, welche zu einer Destabilisierung der Flüssigphase bis zu deren Zerfall führen. Für weiterführende Informationen zu den verschiedenen stattfindenden Mechanismen sei an dieser Stelle auf entsprechende Literatur verwiesen [56,58].

Um eine Vergleichbarkeit verschiedener Zerstäubungsprozesse zu ermöglichen sowie den Einfluss einzelner Parameter ermitteln zu können, werden in der Zerstäubungstechnik verschiedene dimensionslose Kenngrößen verwendet. Die wichtigste Kenngröße stellt die Weber-Zahl We dar. Diese beschreibt das Verhältnis der Trägheitskraft und der durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit hervorgerufene Oberflächenkraft und wird in ihrer allgemeinen Form wie folgt beschrieben [38,43]:

$$We = \frac{\rho D u^2}{\sigma} \quad (2-2)$$

Dabei bezeichnet ρ die Dichte, D bzw. D_1 den Strahldurchmesser, u die Geschwindigkeit und σ die Oberflächenspannung. Bei Anwendung der Weber-Zahl ist jedoch darauf zu achten, dass die für das betrachtete Bezugssystem korrekte Ausführung verwendet wird. Die verschiedenen Varianten sind in den Gleichungen (2-3) bis (2-6) dargestellt. In den Gleichungen (2-4) und (2-6) ist die Geschwindigkeitskomponente durch die Schlupf- bzw. Relativgeschwindigkeit aus Gleichung (2-1) berücksichtigt. Für die Beschreibung der Einphasenzerstäubung bzw. den Sekundärzerfall werden meist die Flüssig-Weber-Zahlen nach Gleichung (2-3) und (2-4) verwendet [59–61]. In der Zweiphasenzerstäubung dominiert jedoch die kinetische Energie bzw. der Impuls des Zerstäubergases. Daher werden in diesem Fall primär die Gas-Weber-Zahlen aus Gleichung (2-5) und (2-6) zur Prozesscharakterisierung verwendet. [59,60,62–64]

$$We_l = \frac{\rho_l D_1 u_l^2}{\sigma_l} \quad (2-3)$$

$$We_{l,rel} = \frac{\rho_l D_1 \Delta u^2}{\sigma_l} \quad (2-4)$$

$$We_g = \frac{\rho_g D_1 u_g^2}{\sigma_l} \quad (2-5)$$

$$We_{g,rel} = \frac{\rho_g D_1 \Delta u^2}{\sigma_l} \quad (2-6)$$

Weitere wichtige Kenngrößen neben der Weber-Zahl sind die Flüssig-Reynolds-Zahl Re_l sowie die aus Weber- und Reynolds-Zahl abgeleitete Ohnesorge-Zahl Oh . Durch diese Kenngrößen wird der Einfluss der Fluidviskosität η_l in die Prozessbeschreibung mit einbezogen: [43]

$$Re_1 = \frac{\rho_1 D_1 u_1}{\eta_1} \quad (2-7)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We_1}}{Re_1} = \frac{\eta_1}{\sqrt{\rho_1 \sigma_1 D_1}} \quad (2-8)$$

In zahlreichen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass das Verhältnis der Gas- und Fluidmassenströme \dot{m}_g und \dot{m}_l bei einer Gaszerstäubung einen teils erheblichen Einfluss auf den Grad der Zerstäubung hat [41,47,65,66]. Dieser wird als Massenstromverhältnis *GMR* (engl. Gas-Mass-Ratio) beschrieben:

$$GMR = \frac{\dot{m}_g}{\dot{m}_l} \quad (2-9)$$

Beim Zerfallsprozess durch die Gaszerstäubung von Fluiden lassen sich, in Abhängigkeit der Prozessparameter und Kenngrößen, verschiedene Zerfallsbilder bzw. Zerfallsregime identifizieren. Diese unterscheiden sich signifikant in ihrem Erscheinungsbild und werden entsprechenden Wertebereichen der Gasweber-Zahl $We_{g,rel}$ zugeordnet [59]. Zur Veranschaulichung der nachfolgend beschriebenen Zerfallsprozesse sind die verschiedenen Regime in Abbildung 2-2 abgebildet.

Im Bereich von $We_{g,rel} < 25$ kommt es zum Rayleigh-Zerfall. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass sich aus dem ursprünglichen Flüssigkeitsstrahl einzelne Tropfen bilden. Dieses Regime lässt sich weiter in das symmetrische ($We_{g,rel} < 15$) und das asymmetrische Rayleigh-Regime ($15 < We_{g,rel} < 25$) unterteilen. Der symmetrische Rayleigh-Zerfall ist ein geradliniges Abtropfen, während beim asymmetrischen Regime Wellenbildungen durch zunehmende Instabilitäten des Flüssigkeitsstrahls auftreten. Dabei wird durch die Gasströmung eine Verringerung des Strahldurchmessers hervorgerufen. Der mittlere Tropfendurchmesser befindet sich im Größenbereich des Strahldurchmessers. [59]

Auf das Rayleigh-Regime folgt mit zunehmender Gas-Weber-Zahl der Membranzerfall ($25 < We_{g,rel} < 70$). Der Membranzerfall ist durch die Bildung dünner Flüssigkeitsfilme, welche von einem dickeren Ligament umgeben sind, gekennzeichnet. Diese entstehen durch die verstärkte Wellenbildung aufgrund der zunehmenden Instabilität. Der gebildete Film zerfällt anschließend in gleichmäßig feine Tropfen, während das den Film umgebende Ligament in größere Tropfen zerfällt, welche jedoch kleiner als der Ausgangsdurchmesser des Flüssigkeitsstrahls sind. [56]

Bei einer weiteren Steigerung der relativen Gas-Weber-Zahl bis zu einem Wert von etwa 500 geht die Zerstäubung in den Bereich des Fadenzerfalls über. In diesem Bereich lösen sich feine Flüssigkeitsfäden vom ursprünglichen Flüssigkeitsstrahl. Diese Fäden zerfallen anschließend gemäß dem Rayleigh-Zerfall. Aus dem bestehenden Hauptstrahl bilden sich stromabwärts weitere Ligamente, von denen sich wiederum Fäden ablösen und zerfallen. [59] Nach Zhao et al. [67] findet über Werten von $We_{g,rel} > 500$ ein ungeordneter Zerfall des Fluids in einzelne Tropfen im sogenannten „Atomization Regime“ statt.

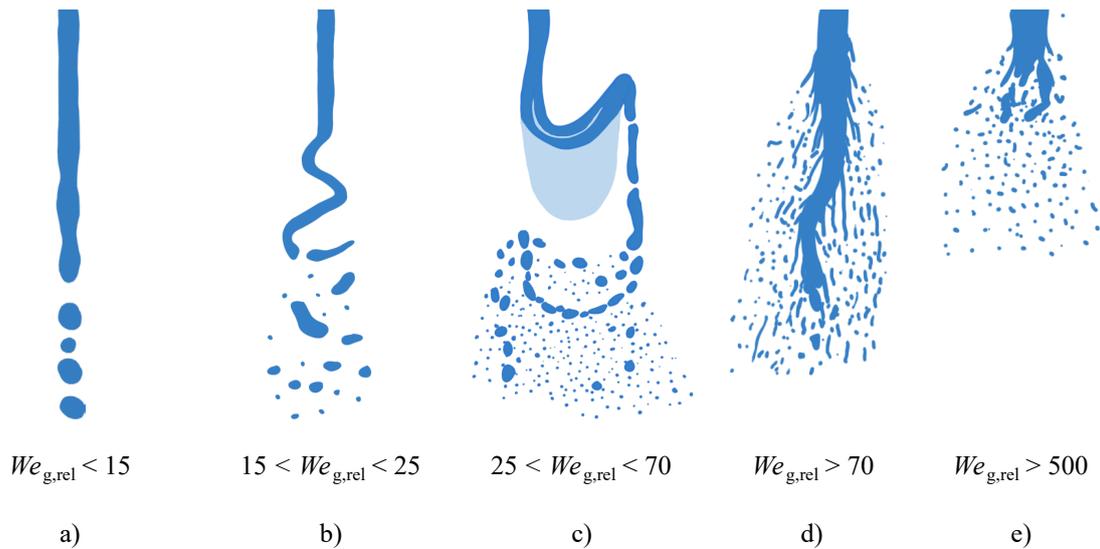


Abbildung 2-2: Darstellung der verschiedenen Zerfallsregime bei umgebender Gasströmung a) symmetrischer Rayleigh-Zerfall b) asymmetrischer Rayleigh-Zerfall c) Membran-Zerfall d) Faden-Zerfall e) Atomization-Regime (a)-d) nach Sänger [56] und Zhao et al. [67], e) nach Zhao et al. [67]).

Für eine bessere Übersicht über verschiedene Zerfallsbereiche in Abhängigkeit der dimensionslosen Kenngrößen wurden für den Fall der coaxialen Gaszerstäubung von Faragó und Chigier [68] entsprechende Darstellungen erarbeitet und anschließend von Lasheras und Hopfinger [64] erweitert. Eine modifizierte Form des Diagramms ist in Abbildung 2-3 a) dargestellt. Hier werden, in Abhängigkeit von Weber- und Reynolds-Zahl, die verschiedenen Zerfallsregime eingeteilt. Oberhalb der eingezeichneten Grenze $u_1 = u_g$ befinden sich verschiedene Zerfallsregime der Druck- bzw. Einphasenzerstäubung.

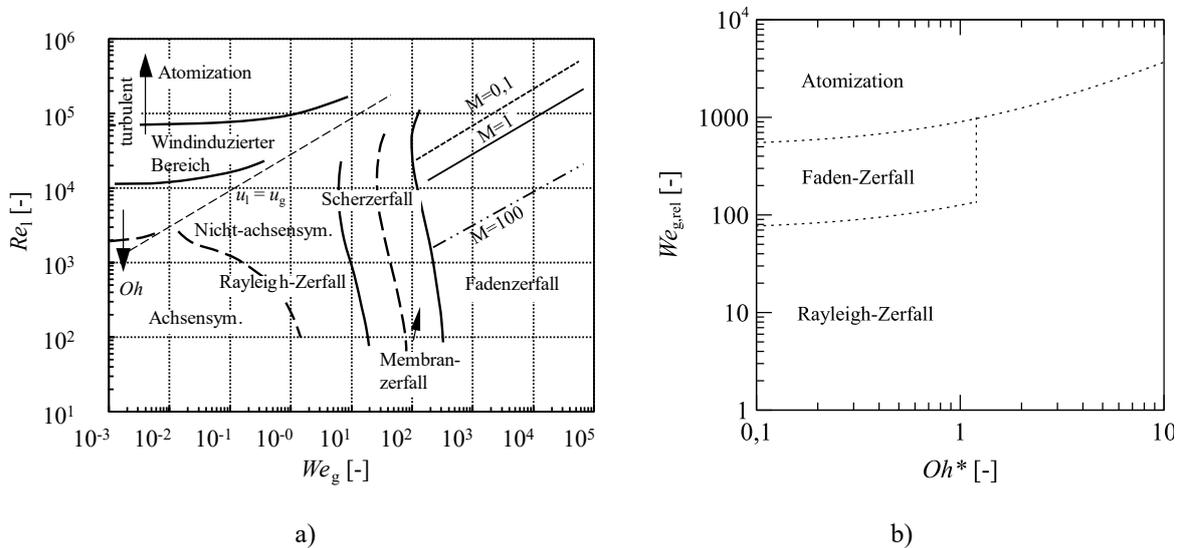


Abbildung 2-3: Einteilungen der Zerfallsregime in Abhängigkeit von Prozessparametern a) Diagramm der Zerfallsregime für Koaxialzerstäubung nach Lasheras und Hopfinger [64] (modifiziert), der Parameter M ist durch $M = (\rho_g u_g^2) / (\rho_1 u_1^2)$ als dynamisches Druckverhältnis definiert b) Einteilung der Zerfallsregime nach Zhao et al. [67].

Die Einteilung in verschiedene Zerfallsregime im Hinblick auf die Weber-Zahl berücksichtigt jedoch nicht die Fluidviskosität η_1 . Auch wurde für die Einteilung nach Lasheras und Hopfinger von niederviskosen Fluiden ausgegangen. Da es sich im hier untersuchten Prozess der Glasschmelzzerstäubung um eine viskose Schmelze handelt (siehe dazu Abschnitt 2.4.2), kann keine exakte Übereinstimmung mit den theoretischen Regime-Zuordnungen nach Faragó und Chigier vorausgesetzt werden. [56]

Untersuchungen zur Anpassung der Regimegrenzen unter Berücksichtigung der Viskosität konnten im Rahmen der durchgeführten Literaturrecherche nur vereinzelt gefunden werden. So erarbeitete beispielsweise Zhao [67] bei der Untersuchung zum Zerfall viskoser Kohlenstoffsuspensionen eine alternative Regime-Einteilung. Diese ist in Abbildung 2-3 b) dargestellt und weist keinen beobachteten Membranzerfall auf. Dabei ist anzumerken, dass die von Zhao verwendete Ohnesorge-Zahl nicht der Definition nach Gleichung (2-8) entspricht, da hier von einem nicht-Newtonschen Fluid ausgegangen wird. Dagegen geht Zhao von einer scherratenabhängigen Ohnesorge-Zahl $Oh^* = Oh(\dot{\gamma})$ aus (siehe auch Abschnitt 2.2.3).

Neben der Untersuchung des Zerfallsprozesses selbst ist eine theoretische Abschätzung der Partikelgrößen in Abhängigkeit der Prozessparameter von mindestens ebenso großem Interesse. Dies wurde bereits von zahlreichen Arbeitsgruppen im Bereich der Zweiphasenzerstäubung untersucht, wobei verschiedenste empirische Gleichungen entwickelt wurden, welche beispielsweise von Liu [57] zusammengefasst wurden. Für den Bereich der Schmelzzerstäubung existieren jedoch deutlich weniger Untersuchungen und für die Zerstäubung von Glasschmelzen konnte im Rahmen der Literaturrecherche lediglich eine Arbeitsgruppe gefunden werden, welche sich mit diesem Thema auseinandersetzte. [43,52] Bei dem verwendeten Modell handelt es sich um das ursprünglich für Metallschmelzen entwickelte empirische Modell nach Lubanska [69], welches den mittleren, massebezogenen Partikeldurchmesser $D_{50,3}$ berechnet:

$$\begin{aligned} D_{50,3} &= D_0 C_{Lu} \left[\frac{\nu_1}{\nu_g} \frac{1}{We_{1,rel}} \left(1 + \frac{1}{GMR} \right) \right]^{0,5} \\ &= D_0 C_{Lu} \left[\frac{\nu_1}{\nu_g} \frac{\sigma_1}{\rho_1 D_0 \Delta u^2} \left(1 + \frac{1}{GMR} \right) \right]^{0,5} \end{aligned} \quad (2-10)$$

Das Modell berücksichtigt, neben verschiedensten, bereits genannten Prozessparametern, zusätzlich die kinematische Viskosität des Fluids ν_1 bzw. der Schmelze sowie die des Gases ν_g . Letzteres ist vor allem für den Bereich der Zerstäubung mit heißen Gasen von Bedeutung, was von Lohner [43] beschrieben wurde. D_0 stellt den Durchmesser der Austrittsöffnung der Schmelze dar. Bei dem Faktor C_{Lu} handelt es sich um eine empirisch zu ermittelnde Konstante. Ihre Werte werden für Metallschmelzen im Bereich von 40-50 angegeben, können jedoch auch deutlich abweichen. Der ermittelte C-Faktor für Glasschmelzen von Lohner [43] bzw. Lohner et al. [52] wies Werte im Bereich von 240 auf und war damit um ein Vielfaches höher als ursprünglich für Metallschmelzen angegeben.

Weitere Gleichungen, welche für die Zerstäubung von Metallschmelzen entwickelt wurden, sind von Liu [57] bzw. Urionabarrenetxea [66] zusammengetragen und befinden sich in Tabelle 2-1. Rao & Mehrotra erweiterten die Gleichung von Lubanska, indem der Exponent

von 0,5 durch den experimentell bestimmbaren Parameter m_R ersetzt wurde. Die Gleichung wurde für die Zerstäubung von verschiedenen Zinn- und Bleischmelzen bzw. deren Legierungen, sowie für den Einsatz in CCA-Systemen verwendet [57,66]. Tornberg entwickelte eine weitere Gleichung für die Zerstäubung von Metallschmelzen. Diese besitzt zwei empirisch zu bestimmende Parameter und zeigte eine gute Übereinstimmung im Bereich von Eisen-, Nickel-, Cobalt und Kupferlegierungen [57]. Kishidaka erarbeitete eine weitere Gleichung, welche ursprünglich den Zerstäubungsprozess von Metallschmelzen durch Wasser als Zerstäubungsmedium beschreibt. Urionabarrenetxea et al. [66] verwendeten diese Gleichung für die Gaszerstäubung von Metallschmelzen mittels eines CCA-Systems, was eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment aufwies. Die Korrelationen zeigen, dass wesentliche Einflussfaktoren auf die resultierende Partikelgröße $D_{50,3}$ vor allem der Auslassdurchmesser D_0 , die Gasgeschwindigkeit u_g bzw. die daraus resultierenden Weber-Zahlen, die Viskosität η_l der Schmelze und der GMR -Wert sind.

Tabelle 2-1: Empirische Korrelationen aus der Literatur für die Berechnung der mittleren Partikelgröße zur Zerstäubung von Schmelzen.

Modell nach	Korrelation zur Berechnung von $D_{50,3}$	Freie Parameter	Quelle
Lubanska	$D_0 C_{Lu} \left[\frac{v_l}{v_g} \frac{1}{We_{l,rel}} \left(1 + \frac{1}{GMR} \right) \right]^{0,5}$ (2-10)	C_{Lu}	[69]
Rao & Mehrotra	$D_0 C_R \left[\frac{v_l}{v_g} \frac{1}{We_{l,rel}} \left(1 + \frac{1}{GMR} \right) \right]^{m_R}$ (2-11)	C_R m_R	[57]
Tornberg	$\left[\frac{a_{Tb} \sigma_l}{\rho_l u_g^0 (1 - b_{Tb} D_0 \eta_l)} \left(\frac{1}{GMR} \right) \right]^{0,5}$ (2-12)	a_{Tb} b_{Tb}	[57]
Kishidaka	$K_{Ki} D_0 Re_1^{A_{Ki}} We_1^{B_{Ki}} (GMR)^{C_{Ki}}$ (2-13)	$K_{Ki}, A_{Ki},$ B_{Ki}, C_{Ki}	[66]

2.2.3 Einfluss des Fluids auf den Zerstäubungsprozess

Unabhängig vom verwendeten technischen Verfahren ist die Generierung von Fluidoberfläche durch die Aufspaltung des Fluids in einzelne Tropfen ein grundlegender Vorgang beim Zerstäuben. Die dazu notwendige Energie wird als Oberflächenenergie E_σ bezeichnet. Unter der Annahme eines Fluidelements m , dessen ursprüngliche Oberfläche A_0 auf die Oberfläche A_s vergrößert wird, ergibt sich E_σ nach folgender Gleichung: [41]

$$E_\sigma = \sigma_l (A_s - A_0) \quad (2-14)$$

Da die erzeugte Oberfläche nach der Zerstäubung A_s in der Regel deutlich größer ist als die ursprüngliche Oberfläche A_0 kann letztere vernachlässigt werden. Wird die gebildete Tropfenoberfläche durch die Summe erzeugter sphärischer Tropfen i mit den Durchmessern $D_{d,i}$ repräsentiert, ergibt sich folgende allgemeine Darstellung: [41]

$$E_\sigma = \sigma_l \sum_{i=1}^{i=n} \pi D_{d,i}^2 \quad (2-15)$$

Mit zunehmender Oberflächenspannung muss somit eine höhere Oberflächenenergie aufgebracht werden, da sich bei sonst gleichen Prozessbedingungen größere Partikel bzw. ein größeres Spray ausbildet [60].

Bei der Zerstäubung von Schmelzen spielt, neben der Oberflächenspannung, die Viskosität des Fluids in Form einer viskosen Widerstandskraft eine wesentliche Rolle. Diese wirkt sich dämpfend auf die in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen, für die Zerstäubung relevanten Instabilitäten des Fluids aus [70,71]. Die dynamische Viskosität η eines Fluids im Fall einer Scherbelastung ist allgemein als Verhältnis der aufgetragenen Schubspannung τ_s und der resultierenden Scherrate $\dot{\gamma}$ in Form des Newtonschen Gesetzes wie folgt definiert: [56]

$$\eta = \frac{\tau_s}{\dot{\gamma}} \quad (2-16)$$

Aus der dynamischen Viskosität lässt sich zusammen mit der Dichte ρ des Fluids, die kinematische Viskosität ν berechnen:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2-17)$$

Von einem Newtonschen Fluid wird gesprochen, wenn es sich bei Gleichung (2-16) um einen linearen Zusammenhang handelt. Andernfalls werden die Fluide als nicht-Newtonsch bezeichnet. Diese können weiter in strukturviskose (scherverdünnend) bzw. dilatante (scherverdickend) Fluide untergliedert werden. [56]

Die exakte Berechnung des Energieaufwands zur Überwindung viskoser Kräfte während eines Zerstäubungsprozesses ist jedoch äußerst komplex. So ist dieser, je nach Fluid, von dessen Verformung durch unterschiedliche Kräfte und deren Verteilung im Prozess abhängig. Aus diesem Grund wird in [41] eine grobe Abschätzung der notwendigen Energie zur Überwindung der viskosen Kräfte für die Erzeugung eines einzelnen Tropfens mit Durchmesser D_d bei einer dynamischen Viskosität der Flüssigkeit η_l wie folgt angegeben:

$$E_\eta = \eta_l \Delta u D_d^2 \quad (2-18)$$

Ein direkter Vergleich des Einflusses von viskoser Kraft und Oberflächenkraft kann durch die Bildung des Verhältnisses dieser unter Vernachlässigung von π verdeutlicht werden:

$$\frac{E_\eta}{E_\sigma} \approx \frac{\eta_l \Delta u}{\sigma_l} \quad (2-19)$$

Eine entsprechende Beispielrechnung für unterschiedliche Fluide ist in Tabelle 2-2 angegeben. Für metallische Schmelzen wie Zink zeigt sich, ebenso wie für Wasser, im Vergleich zu Glasschmelzen ein nahezu vernachlässigbarer Einfluss der Viskositätskräfte. In viskosen Glas- bzw. Polymerschmelzen ist dagegen die Oberflächenspannung nahezu vernachlässigbar, da der Hauptwiderstand gegen die Zerstäubung von der Viskosität der Schmelzen ausgeht. Die Oberflächenspannung selbst kommt in diesen Fällen dann zum Tragen, wenn die Schmelze bereits in feinere Ligamente zerlegt wurde, da die Oberflächenspannung für deren anschließenden Zerfall in Tropfen und deren Verrundung verantwortlich ist. [41]

Tabelle 2-2: Verhältnis viskoser Kräfte zu Oberflächenkräften verschiedener Fluide [41].

Fluid	Wasser (20 °C)	Zinkschmelze	Glasschmelze
$\frac{E_\eta}{E_\sigma} = \frac{\eta_1 \Delta u}{\sigma}$	16,4	3,8	6800

Als dritte Fluideigenschaft ist die Dichte der Schmelze zu nennen, wobei deren Einfluss im Vergleich zu Viskosität und Oberflächenspannung deutlich geringer ist [56]. Insgesamt hat sich gezeigt, dass bei sonst gleichen, bzw. ähnlichen Prozessparametern (Viskosität, Massenströme, etc.) Fluide mit einer höheren Dichte ein tendenziell besseres Zerstäubungsverhalten aufweisen [41].

2.2.4 Einfluss des Heißgases auf den Zerstäubungsprozess

Wie in Abschnitt 2.2.2 ausgeführt, spielt für die Gaszerstäubung die Gasgeschwindigkeit u_g eine wesentliche Rolle. Diese ist im Vergleich zur ausfließenden Fluidgeschwindigkeit deutlich höher ($u_g \gg u$). Eine zunehmende Gasgeschwindigkeit bewirkt eine Zunahme der Instabilitäten des Fluids, was zu dessen verstärkten Zerfall und dadurch zu einer feineren Spraybildung führt. Im Hinblick auf den Einfluss der Gasströmung zur Zerstäubung von Metallschmelzen wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, welche zeigen, dass die resultierende Gasgeschwindigkeit ausschlaggebend für den Zerstäubungsprozess ist. [41,57]

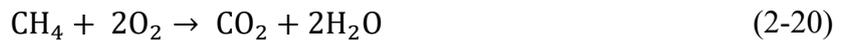
Lohner, bzw. Lohner et. al untersuchten dagegen den Einfluss der Zerstäubergase auf das Zerstäubungsverhalten von Mineral- und Glasschmelzen. Die Untersuchungen des Einflusses der Gastemperatur bis 900 °C, sowie die Verwendung von Wasserdampf als Zerstäubergas führten zu folgenden Erkenntnissen [43,52]:

1. Eine Erhöhung der Gastemperatur führt zu einer starken Reduzierung der Faserbildung.
2. Eine Erhöhung der Gastemperatur führt, trotz abnehmendem Gasmassenstrom, zu geringeren Partikelgrößen.
3. Eine Erhöhung des Gasvordruckes führt zu geringeren Partikelgrößen.

Eine theoretische Betrachtung zum Einsatz von erhitzten Gasen zur Zerstäubung wurde von Dmytro und Dunkley [72] durchgeführt. Diese ergaben, dass sowohl höhere Gastemperaturen als auch im allgemeinen leichtere Gase bei sonst vergleichbaren Parametern trotz abnehmender Dichte eine höhere kinetische Energie aufweisen. Als Ursache wurde die aus der geringeren Dichte resultierende höhere Gasgeschwindigkeit angeführt.

Bei Betrachtung der empirischen Korrelationen in Tabelle 2-1 zeigt sich auch, dass sich eine steigende Viskosität des Zerstäubergases positiv auf die Zerstäubung auswirken sollte. Dies wurde von Lohner [43] untersucht, welcher zeigt, dass durch die Erhöhung der Gastemperatur und damit deren steigende Viskosität eine Verbesserung der Zerstäubung erreicht wurde. Dies liegt an den mit steigender Viskosität zunehmenden Scherkräften und daraus folgenden Schubspannungen zwischen dem Zerstäubergas und der untersuchten Schmelze. Allerdings ging damit, wie bereits beschrieben, ebenfalls eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit einher, was eine Überlagerung beider Effekte vermuten lässt.

Im untersuchten Prozess kommt zur Zerstäubung ein Brennersystem zum Einsatz, dessen Verbrennungsgase als Zerstäubermedium verwendet werden. Da der Bereich der Verbrennung ein eigenes, komplexes Forschungsgebiet ist, werden im Rahmen dieser Arbeit lediglich die wesentlichsten Informationen dargelegt, welche für das Verständnis der Versuchsdurchführung und zur Ergebnisanalyse notwendig sind. Als Brenngas wird Methan (CH_4) verwendet, welches mit Sauerstoff (O_2) bzw. Druckluft ein zündfähiges Gasgemisch bildet. Bei einer idealen Mischung von Methan und Sauerstoff (stöchiometrisches Gemisch) findet folgende globale Verbrennungsreaktion statt:



Bei einer idealen Mischung werden unter Verwendung von reinem Sauerstoff Verbrennungstemperaturen bis 2755 °C erreicht, bei Verwendung von Luft (21 Vol.% O_2) bis 1936 °C . [73]

Ist ein Überschuss an Sauerstoff vorhanden, handelt es sich um eine überstöchiometrische bzw. magere Verbrennung. Ist zu wenig Sauerstoff vorhanden, liegt eine unterstöchiometrische bzw. fette Verbrennung vor, welche zur Rußbildung führen kann [74,75]



In beiden, nicht idealen, Verbrennungsszenarien kommt es zu einer Reduzierung der Verbrennungstemperatur, da die nicht beteiligten Gasbestandteile zusätzlich erwärmt werden müssen [73].

Bei der Reaktion gemäß Gleichung (2-20) handelt es sich jedoch um die globale Reaktion der Methanverbrennung. Auf mikroskopischer Ebene finden zahlreiche Zwischenreaktionen statt. Dabei kann es sich, je nach Detailgrad der Beschreibung und Modell, sowohl um einige wenige als auch um mehr als hundert Reaktionen handeln [76,77]. Da der Fokus der Arbeit jedoch nur indirekt auf dem Verbrennungsprozess selbst, sondern vielmehr auf der Nutzung der gebildeten heißen Gasströmung liegt, sei für Details zu Verbrennungsmechanismen auf entsprechende Fachliteratur und Veröffentlichungen verwiesen [73,78]. Auf die Modellierung des Verbrennungsprozesses wird in Abschnitt 3.6.1 eingegangen.

Durch den Einsatz eines Brenners liegen verschiedene, für den untersuchten Prozess vorteilhafte Eigenschaften vor. So wird eine hohe Gastemperatur erreicht, welche den Blähprozess des Glases ermöglicht. Zudem steigt mit der Temperatur die Gasviskosität, was auf einem zunehmenden Impulsaustausch der Gasmoleküle beruht [79]. Abbildung 2-4 zeigt dazu exemplarisch die berechnete Gasviskosität für die Verbrennungsprodukte einer Methanverbrennung sowie von Luft in Abhängigkeit der Temperatur. Wie bereits beschrieben, hat sowohl die zunehmende Gasviskosität als auch die mit höherer Temperatur einhergehende höhere Gasgeschwindigkeit einen positiven Einfluss auf den Zerstäubungsprozess. Neben der verbesserten Zerstäubung ist von einer Begrenzung der Faserbildung auszugehen, da das Glas durch die hohen Temperaturen länger schmelzflüssig bleibt und die gebildeten Schmelzfäden in Tropfen zerfallen können. [43]

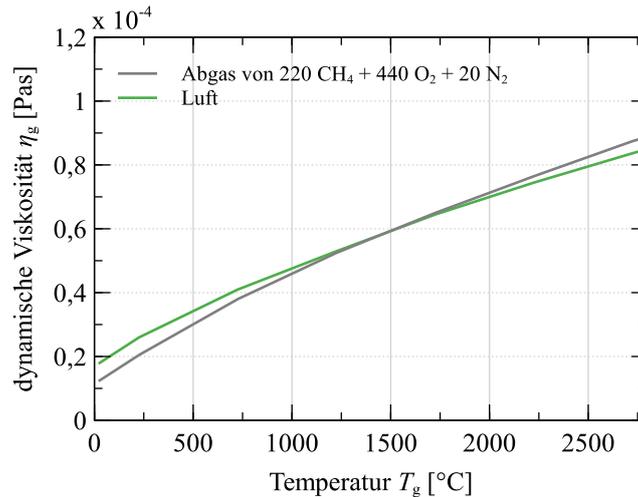


Abbildung 2-4: dynamische Viskosität von Luft bzw. Abgasen einer Methangasverbrennung in Abhängigkeit der Temperatur nach Bolot et al. [80].

2.3 Tropfenverhalten in Gasströmungen

Für die Einordnung der Versuchsergebnisse im Zusammenhang mit der Ausbildung von Mikrohohlglaskugeln ist es notwendig, Tropfeneigenschaften und insbesondere deren Temperatur im Prozessbereich berechnen zu können. Dadurch können Rückschlüsse auf die Gasbildung und damit das Blähverhalten gezogen werden.

2.3.1 Flugverhalten

Zur Betrachtung des Tropfen- bzw. Partikelverhaltens in der Gasströmung wird nachfolgend der Geschwindigkeits- und Temperaturverlauf an Einzelpartikeln beschrieben. Dies bedeutet, dass sich einzelne Tropfen im Spray untereinander nicht beeinflussen oder interagieren können, was als ballistisches Modell oder Lagrangian-Ansatz bezeichnet werden kann [81]. Für die Betrachtung des Partikelverhaltens werden Ansätze und Annahmen aus dem Bereich der Flamm-spritz-Technik angewendet.

Abbildung 2-5 zeigt einen einzelnen, nicht deformierten Tropfen in einer Gasphase mit den auf ihn einwirkenden Kräften. Hierbei handelt es sich um die durch die Reibung der Luft hervorgerufene Kraft F_D , die durch Druckgradienten in der Gasphase hervorgerufene Kraft F_P oder durch Gravitation oder elektrische Felder entstehenden Volumenkräfte F_g . Weitere Kräfte sind einerseits die Trägheit, welche durch die zu bewegendende virtuelle Masse in der Gasphase hervorgerufen wird (F_{VM}), und andererseits der Einfluss des zeitlichen Verzugs zur Grenzflächenausbildung bei sich ändernden Relativgeschwindigkeiten („Basset history term“) F_B . [73,78].

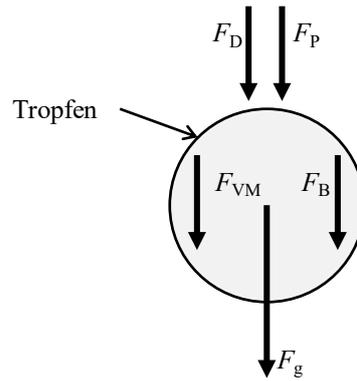


Abbildung 2-5: Auf Partikel bzw. Tropfen wirkende Kräfte in Gasströmungen nach [73].

In den meisten Fällen können jedoch die Kräfte F_P , F_{VM} , und F_B vernachlässigt werden, wodurch sich unter Berücksichtigung der Trägheitskraft F_i das allgemeine Kräftegleichgewicht des Partikels wie folgt beschreiben lässt:

$$F_i = F_D + F_g \quad (2-23)$$

Dies ergibt folgende Bewegungsgleichung zur Berechnung der Tropfengeschwindigkeit u_d in axialer Strömungsrichtung, wobei die Schwerkraft g je nach Orientierung positiv oder negativ sein kann: [73]

$$\frac{du_d}{dt} = \frac{3}{4} C_D \Delta u^2 \left(\frac{\rho_g}{\rho_d D_d} \right) \pm g \quad (2-24)$$

Der Reibungskoeffizient eines kugelförmigen Partikels bzw. eines nicht deformierten Tropfens C_D steht in Abhängigkeit zur Gas-Reynolds-Zahl Re_g . Diese ist nach Gleichung (2-25) definiert:

$$Re_g = \frac{\rho_g D_p \Delta u}{\eta_g} \quad (2-25)$$

Für die Ermittlung von C_D wurden im Laufe der Zeit verschiedene Berechnungen entwickelt [82]. Eine Einteilung nach Oberkampf und Talpallikar [83] ergibt sich beispielsweise wie folgt:

$$C_D = 24/Re_g \quad \text{für } Re_g < 1 \quad (2-26)$$

$$C_D = 24 (1 + 0,15 Re_g^{0,687})/Re_g \quad \text{für } 1 < Re_g < 1000 \quad (2-27)$$

$$C_D = 0,44 \quad \text{für } Re_g > 1000 \quad (2-28)$$

Um den Einfluss der Verformung von Tropfen durch die Gasphase von einer Kugelform hin zu einer Scheibe auf den Reibungskoeffizienten C_D zu beschreiben, wurde nach Liu et al. [84] folgender modifizierter Reibungskoeffizient $C_{D,y}$ entwickelt:

$$C_{D,y} = C_D (1 + 2,63 y) \quad (2-29)$$

Der Wert y variiert zwischen 0 und 1, wobei der Wert von 0 einer idealen Kugel und der Wert von 1 von einer idealen Scheibe entspricht. [82]

2.3.2 Temperaturverlauf

Für eine Betrachtung des Temperaturverhaltens von Partikeln bzw. Tropfen in Gasströmungen sind verschiedene Energieströme durch Konvektion \dot{Q}_{konv} und Wärmestrahlung \dot{Q}_{Str} in Abbildung 2-6 dargestellt. Auch sind Energieverluste durch Verdampfungsprozesse \dot{Q}_{V} der Tropfen selbst mit abgebildet. [73] Ein weiterer potenzieller Term ist die Freisetzung oder Nutzung von Energie durch interne Reaktionen im Tropfen $\dot{Q}_{\text{Reaktion}}$. Ausgehend davon ergibt sich folgender Nettowärmestrom \dot{Q}_{Netto} :

$$\dot{Q}_{\text{Netto}} = \dot{Q}_{\text{konv}} - \dot{Q}_{\text{Str}} - \dot{Q}_{\text{V}} - \dot{Q}_{\text{Reaktion}} \quad (2-30)$$

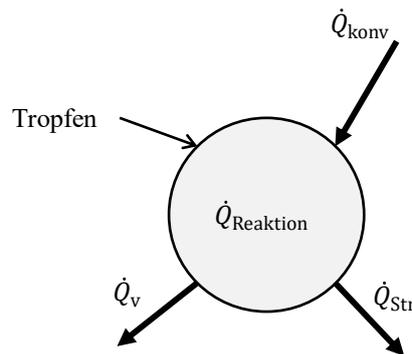


Abbildung 2-6: Wärmetransport in und aus einem Tropfen mit \dot{Q}_{konv} als konvektiver Anteil, \dot{Q}_{Str} als Strahlungsanteil, \dot{Q}_{V} als Verdampfungsverlust nach [73] und um $\dot{Q}_{\text{Reaktion}}$ als Reaktionswärmestrom erweitert.

Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch vereinfachend nur der konvektive und strahlungsabhängige Wärmestrom betrachtet. Der Konvektionstherm \dot{Q}_{konv} lässt sich allgemein gemäß dem Fourierschen Gesetz durch die Temperaturdifferenz zwischen der Gas- und Oberflächentemperatur ($T_{\text{g},\infty}, T_{\text{s}}$) eines umströmten Körpers der Fläche A_{d} gemäß

$$\dot{Q}_{\text{konv}} = \alpha \cdot A_{\text{d}} (T_{\text{g},\infty} - T_{\text{s}}) \quad (2-31)$$

beschreiben. Die Effektivität der Wärmetübertragung wird durch den Wärmetübergangskoeffizient α bestimmt. Allgemein kann α über die dimensionslose Nußelt-Zahl Nu , der Wärmeleitfähigkeit des Fluids bzw. hier Gases λ_{g} und der geometrieabhängigen charakteristischen Länge L bestimmt werden:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{g}} Nu}{L} \quad (2-32)$$

Im Falle des Tropfens oder kugelförmiger Partikel entspricht L dem Tropfendurchmesser D_{d} . Die Nußelt-Zahl ist wiederum von Re_{g} sowie von der Prandtl-Zahl Pr abhängig ($Nu = f(Re_{\text{g}}, Pr)$). Für eine umströmte Kugel bzw. Tropfen ist nach der Ranz-Marshall-Korrelation die Nußelt-Zahl wie folgt definiert: [73]

$$Nu_{\text{d}} = 2 (1 + 0,3 Re_{\text{g}}^{0,5} Pr^{0,33}) \quad (2-33)$$

Für die Prandtl-Zahl gilt folgender allgemeiner Zusammenhang:

$$Pr = \frac{\nu_g \rho_g c_{p,g}}{\lambda_g} \quad (2-34)$$

Der Parameter ν_g ist die kinematische Gasviskosität, ρ_g die Gasdichte, $c_{p,g}$ die Wärmekapazität.

Die thermische Abstrahlung wird im allgemeinen Fall durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz gemäß

$$\dot{Q}_{\text{str}} = \varepsilon \sigma_S A_d (T_s^4 - T_u^4) \quad (2-35)$$

beschrieben und ist von der vierten Potenz der Oberflächentemperatur T_s sowie der Umgebungstemperatur T_u abhängig [73]. Der Parameter ε entspricht dem Emissionskoeffizienten des abstrahlenden Körpers mit einem Wert zwischen 0 und 1, A_d der Tropfenoberfläche sowie der Stefan-Boltzmann-Konstanten σ_S ($\sigma_S = 5,6704 \dots \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$).

Aus den Gleichungen (2-30), (2-31) und (2-35) ergibt sich für die Berechnung der Partikeltemperatur bei Vernachlässigung von T_u in Abhängigkeit der umgebenden Gasströmung folgende Differentialgleichung für einen Tropfen bzw. ein sphärisches Partikel: [78]

$$m_d c_{p,l} \frac{dT_d}{dt} = \alpha D_d^2 \pi (T_{g,\infty} - T_s) - \varepsilon \sigma_S D_d^2 \pi T_s^4 \quad (2-36)$$

Die linke Seite der Gleichung stellt die Änderung der inneren Energie des Tropfens dar, die rechte Seite die Summe der betrachteten Wärmeströme. m_d ist die Tropfenmasse und $c_{p,l}$ dessen spezifische Wärmekapazität. Es sei allerdings angemerkt, dass dieser Gleichung einige Einschränkungen zugrunde liegen. So wurde die auf den Tropfen eintreffende Strahlung nicht berücksichtigt. Auch wurde davon ausgegangen, dass die Wärmeleitung innerhalb des Tropfens deutlich höher ist als die der umgebenden Gasphase, weshalb die Temperaturverteilung im Tropfen als homogen angenommen wird. Daraus folgt $T_s = T_d$. Diese Näherung wird durch die Biot-Zahl (Bi) beschrieben, wobei für eine zulässige Annahme einer homogenen Tropfentemperatur deren Wert kleiner 0,01 sein muss. [73,78]

$$Bi = \frac{\alpha D_d}{2 \lambda_l} \quad (2-37)$$

2.4 Struktur und Eigenschaften von Glasschmelzen

2.4.1 Definition und Struktur von Glas

Glas, in seiner allgemeinen Definition, umfasst eine Vielzahl von Materialien, welche in ihrer atomaren Struktur keine Fernordnung, also einen amorphen Aufbau besitzen. Damit unterscheidet sich die Struktur fundamental von kristallinen Materialien. Auch besitzen Gläser beim Abkühlen aus ihrem Schmelzzustand einen Glasübergangsbereich bzw. Transformationsbereich mit einer Transformationstemperatur anstatt eines festen Schmelzpunktes. [85] Abbildung 2-7 zeigt anschaulich, inwiefern sich glasartige Materialien

von kristallinen Materialien unterscheiden. Dabei ist die Enthalpie eines Materials über der Temperatur aufgetragen. Befindet sich das Material im geschmolzenen Zustand und wird dessen Temperatur abgesenkt, sinkt die Enthalpie entsprechend mit. Bei kristallisierenden Werkstoffen kommt es am Kristallisationspunkt zur Kristallbildung und einer Erstarrung der Schmelze, was durch den senkrechten Abfall der Enthalpie auf den Wert der jeweiligen Kristallstruktur erkennbar ist. Kommt es nicht zu einer Kristallbildung, wird die Schmelze somit „unterkühlt“, wobei die Enthalpie kontinuierlich weiter absinkt. Mit abnehmender Temperatur steigt jedoch die Viskosität der Flüssigkeit, sodass sich die einzelnen Atome nicht mehr zur energetisch günstigeren Kristallstruktur umlagern können, was im Transformationsbereich stattfindet. Somit sind nicht nur die bekannten anorganischen Silikatgläser als Glas zu bezeichnen, sondern ebenfalls organische bzw. metallische Verbindungen, welche den genannten Eigenschaften einer amorphen Struktur nachkommen. [85] Da sich die vorliegende Arbeit jedoch ausschließlich mit der Verarbeitung von oxidischen Schmelzen beschäftigt, wird sich nachfolgend unter dem Begriff „Glas“ bzw. „Glasschmelze“ auf diese bezogen.

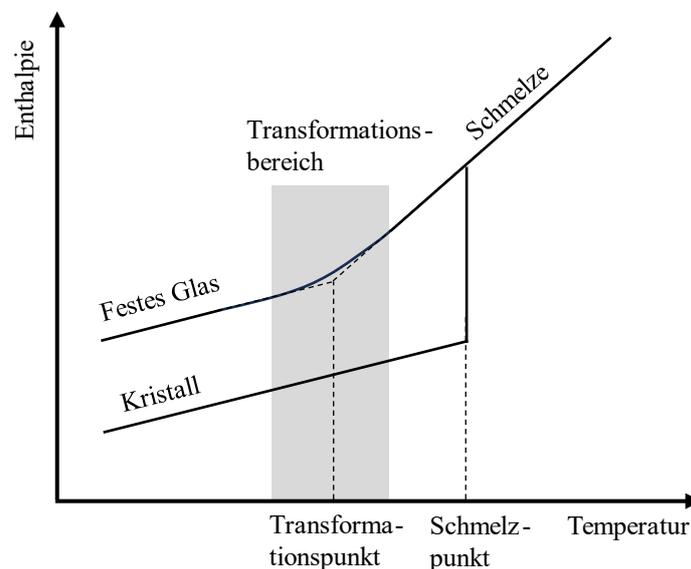


Abbildung 2-7: Einfluss der Temperatur auf die Enthalpie von glasartigen und kristallinen Strukturen nach [86].

Es gibt unterschiedliche Theorien zum strukturellen Aufbau von Gläsern. Da dies jedoch ein eigenes, komplexes Forschungsgebiet darstellt, welches den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde, sei hier auf die Übersicht und Beschreibung der verschiedenen Theorien von Vogel [86] verwiesen. Eine anschauliche und oft herangezogene Beschreibung anorganischer Gläser ist die Theorie nach Zachariasen-Warren. Im Rahmen dieser Beschreibungen lassen sich die verschiedenen Oxide in Netzbildner, Netzwerkwandler und Zwischenoxide einteilen [86]:

Netzbildner dienen als Grundgerüst für die Glasstruktur. Sie bestehen vorwiegend aus Kationen mit den Koordinationszahlen 3 oder 4. Prominente Beispiele sind hierbei Si bzw. SiO_2 für Silikatgläser und B bzw. B_2O_3 für Boratgläser. Diese bilden in glasartigen Strukturen unregelmäßige Netzwerke aus.

Bei Netzwerkwandlern handelt es sich um größere Kationen (Koordinationszahl 6 und höher). Werden diese in das Grundgerüst von Netzbildnern eingebaut, kommt es zu Brückensprengungen und die Kationen der Netzwerkwanler können den Raum in den Zwischenräumen einnehmen. Ein entscheidender Effekt durch die Auflockerung des Netzwerks ist beispielsweise die Absenkung der Viskosität mit zunehmendem Anteil an Netzwerkwandlern. Wichtige Beispiele für Netzwerkwanler sind K (K_2O), Na (Na_2O), Ca (CaO) oder Li (Li_2O).

Zwischenoxide bilden einen Übergangsbereich zwischen Netzwerkwandlern und Netzbildnern mit Koordinationszahlen im Bereich von 4 bis 6. Deren Einfluss auf die Netzwerkstruktur ist von der Gesamtzusammensetzung des Glases abhängig. So können sie einerseits, wie Netzbildner, strukturfestigend wirken oder aber auch, wie Netzwerkwanler, strukturlockernd. Beispiele für Zwischenoxide sind Al_2O_3 oder Fe_2O_3 .

2.4.2 Physikalische Eigenschaften von Glas

Viskosität

Die Viskosität von Glasschmelzen variiert in Abhängigkeit der Temperatur um mehrere Größenordnungen, was in Abbildung 2-8 dargestellt ist. Ebenso sind Viskositätsfixpunkte eingezeichnet, welche für die Glasproduktion von großer Bedeutung bei der Verarbeitbarkeit des Glases sind.

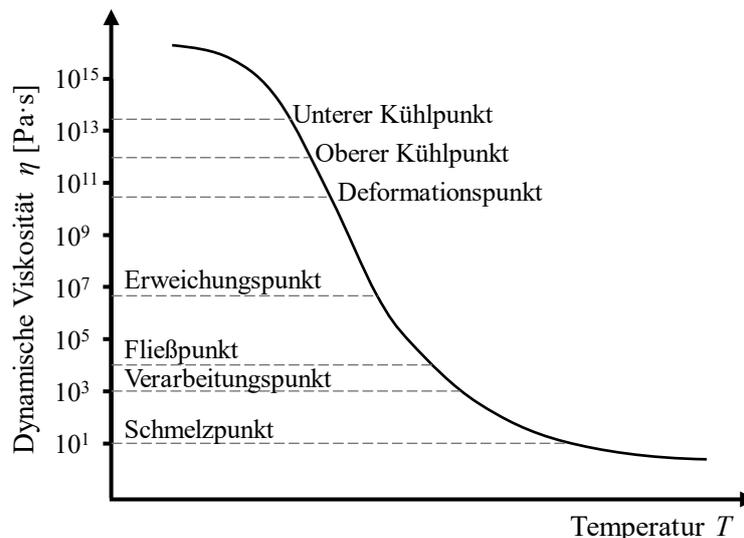


Abbildung 2-8: allgemein festgelegte Viskositäts-Fixpunkte für Glasschmelzen nach [87].

Das Viskositätsverhalten von Glasschmelzen selbst lässt sich prinzipiell in drei Teilbereiche untergliedern, welche jeweils verschiedene Materialverhalten aufweisen. Befindet sich die Viskosität oberhalb des Transformationsbereichs ($\log \eta > 14,5$), so weisen Gläser sprödes Verhalten auf, welches prinzipiell mit dem von Keramik vergleichbar ist [54].

Im Transformationsbereich ($13 < \log \eta < 14,5$), bzw. darunter liegt ein viskoelastisches Verhalten vor. Dies bedeutet, dass sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten vorliegt, welches durch das Maxwell-Modell beschrieben werden kann. Da die Gläser im untersuchten Prozess jedoch deutlich niederviskoser sind und sich nicht in diesem Bereich befinden, sei für weiterführende Informationen hier auf entsprechende Literaturquellen verwiesen. [85]

Unterhalb einer Viskosität von 10 Pa·s liegt die Glasschmelze nach Sanyal und Kumar [88] als viskoses Fluid vor, welches in erster Linie als Newtonsche Flüssigkeit angesehen werden kann.

Eine oft genutzte Methode zur Beschreibung des temperaturabhängigen Viskositätsverlaufs unterhalb des Transformationsbereichs ist die Anwendung der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT-Gleichung) [87]:

$$\log \eta = A_{\text{VFT}} + \frac{B_{\text{VFT}}}{(T - T_{\text{VFT}})} \quad (2-38)$$

Die Konstanten A_{VFT} , B_{VFT} und T_{VFT} werden durch experimentelle Bestimmung von bekannten Glas-Fixpunkten ermittelt. Dies stellt eine Alternative zur messtechnischen Ermittlung von temperaturabhängigen Viskositätskurven mittels aufwändigeren Messmethoden wie der Rotationsviskosimetrie dar.

Im Zusammenhang mit der effektiven Zerstäubung von Gläsern sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich die notwendigen Viskositäten im untersten Bereich ($\log \eta < 2$) bzw. möglichst weit darunter befinden sollten.

Oberflächenspannung

Wie in Abschnitt 2.2.3 gezeigt, ist für die Zerstäubung von Glasschmelzen die Oberflächenspannung ein wichtiger Parameter, da diese ausschlaggebend für den Erhalt der Kugelform im Zerstäubungs- wie auch im Blähprozess der Mikrohohlglaskugeln ist.

Wie die Viskosität ist die Oberflächenspannung sowohl von der Glaszusammensetzung als auch von der Temperatur abhängig. So kommt es mit steigender Temperatur zu einer Auflockerung der chemischen Bindungen in der Schmelze und die Oberflächenspannung sinkt. Bei der Glaszusammensetzung lassen sich nur wenige allgemeine Aussagen treffen. So sinkt mit erhöhtem K_2O -Gehalt die Oberflächenspannung merklich, während Na_2O nur einen geringen Einfluss hat. Dagegen wurde beobachtet, dass RO-Oxide ($\text{R} = \text{Rest}$) wie ZnO insgesamt eine Erhöhung der Oberflächenspannung bewirken. [87]

Wärmekapazität

Als spezifische Wärmekapazität c wird im SI-Einheitensystem die benötigte Wärmemenge für die Erhöhung der Temperatur eines Stoffes mit der Masse 1 kg um 1 K definiert. Wird die Wärmekapazität, wie bei Glasschmelzen üblich, bei konstantem Druck gemessen, wird dies durch c_p gekennzeichnet. Die Wärmekapazität selbst ist allgemein sowohl von der Zusammensetzung der Schmelze als auch deren Temperatur abhängig. Letzteres resultiert aus den strukturellen Änderungen in der Schmelze bei sich ändernden Temperaturen. [89] Unterhalb des Transformationsbereichs zeigt sich eine zunehmende Wärmekapazität mit steigender Temperatur, welche im Bereich des Glasübergangs sprunghaft ansteigt. Bei weiter steigender Temperatur bleiben nach verschiedenen Untersuchungen insbesondere bei Borosilikat-Schmelzen die Werte annähernd konstant bzw. sinken leicht ab. Das Zusammenspiel unterschiedlicher kompositioneller Zusammenhänge wie beispielsweise der Einfluss des Alkaliengehalts auf die Wärmekapazität ist bis heute Gegenstand aktueller Untersuchungen [90–92]. Allerdings ist die exakte experimentelle Bestimmung der Werte schwierig und stark von den Messmethoden abhängig [89,90].

Aus unterschiedlichen Untersuchungen haben sich verschiedene Berechnungsmethoden zur Bestimmung der Wärmekapazität entwickelt. Ein Ansatz ist eine Berechnung in Abhängigkeit der gewichteten Glaszusammensetzung von Gudovich und Primenko nach folgender Gleichung [89]:

$$c_p = \sum X_i c_{p,i} \quad (2-39)$$

Die Werte X_i beziehen sich auf den Gewichtsanteil des jeweiligen Oxids und $c_{p,i}$ auf die jeweilige Fitparameter des Oxids. Deren Gültigkeit ist allerdings nur für Temperaturen bis 1500 °C und für bestimmte Zusammensetzungsbereiche gegeben [89].

Hinsichtlich der Wärmekapazität von Borosilikat- bzw. Alumoborosilikat-Schmelzen haben Untersuchungen und Berechnungen, je nach Glaszusammensetzung, Wärmekapazitäten oberhalb der Transformationstemperatur im Bereich von 1400 bis 1800 J/(kg·K) ergeben [90,91]. Dabei hat sich gezeigt, dass diese mit zunehmender Temperatur tendenziell abnehmen und sich eher im unteren Wertebereich befinden. Der untersuchte Wertebereich beträgt maximal 1400 °C. Für Literaturwerte bei höheren Temperaturen konnten keine Daten gefunden werden.

Wärmetransport in der Glasschmelze

Bei Glasschmelzen spielen im Allgemeinen alle drei Möglichkeiten des Wärmetransports (Konduktion, Konvektion, Strahlung) eine wesentliche Rolle, da es sich um ein transparentes Material handelt, welches somit Strahlung im Inneren sowohl emittiert als auch absorbiert. Da bei den betrachteten Prozessen allerdings nur sehr kurze Zeiträume sowie nur kleine Schmelzvolumina betrachtet werden, wird der konvektive Anteil zur Vereinfachung nicht berücksichtigt.

Die Wärmeleitung mittels Konduktion kann allgemein nach dem Fourier-Gesetz nach Gleichung (2-40) beschrieben werden. Der übertragene Wärmestrom \dot{q}_{kond} ist proportional zur konduktiven Wärmeleitfähigkeit λ_{kond} und dem Temperaturgradienten ∇T des betrachteten Systems [87,93]. Physikalisch kann die konduktive Wärmeleitfähigkeit durch Schwingungen und Vibrationen im Glasnetzwerk erklärt werden [93]. Diese sind nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Glaszusammensetzung abhängig.

$$\dot{q}_{\text{kond}} = -\lambda_{\text{kond}} \nabla T \quad (2-40)$$

Die Werte der konduktiven Wärmeleitfähigkeit für Glasschmelzen befinden sich eher im unteren einstelligen Bereich, wobei diese mit zunehmender Temperatur tendenziell ansteigen. So erreichen verschiedene Borosilikatgläser nach Untersuchungen von Remizov et al. konduktive Leitfähigkeitswerte von 1,65 W/(m·K) bei Temperaturen bis 1200 °C [94]. Für weitere exemplarische Untersuchungen bzw. Ansätze zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit sei auf entsprechende Literatur verwiesen [87,95].

Ab einer Temperatur von 400 °C bis 700 °C dominiert der Anteil der Wärmestrahlung. Dabei handelt es sich um deutlich komplexere Sachverhalte, da Glas im Volumen selbst Strahlung sowohl absorbiert als emittiert. So geht theoretisch von jedem Punkt in einem Glasvolumen thermische Strahlung aus und wird zu einem gewissen Teil am benachbarten Punkt wieder absorbiert. Zusätzlich sind die Absorptions- bzw. Emissionseigenschaften des Glases bzw.

dessen Schmelzen sowohl von der Temperatur als auch von der Glaszusammensetzung abhängig.[93] In der Praxis wird aus diesem Grund in vielen Fällen eine glas- und temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit mittels Strahlung λ_{Str} verwendet, wie es auch im Rahmen dieser Arbeit der Fall ist. Abbildung 2-9 zeigt exemplarisch die Wärmeleitung durch Strahlung für ein Borosilikatglas in Abhängigkeit der Temperatur. Die Daten entstammen den Ausführungen von Prokhorenko und sind auf der Webseite der American Ceramic Society [96] verfügbar bzw. von Choudary [97] grafisch aufbereitet.

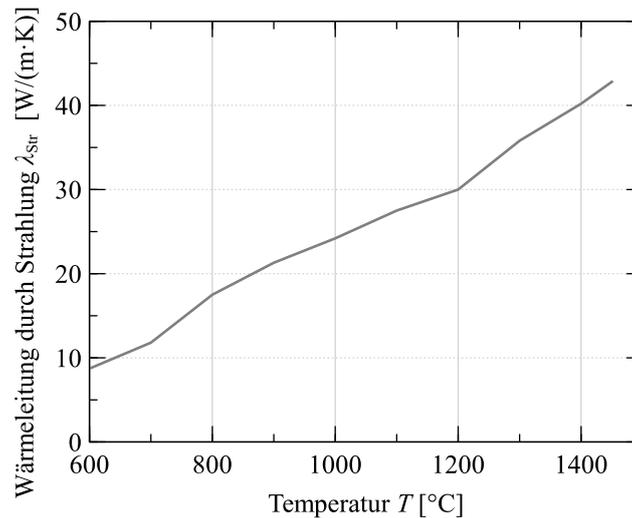


Abbildung 2-9: Wärmeleitung durch Strahlung für Borosilikatglas in Abhängigkeit der Temperatur nach [97] bzw. Daten aus [96].

Um eine allgemeine Wärmeleitfähigkeit für den Wärmetransport im Glas zu erhalten, werden die beiden Anteile der konduktiven und strahlungsbasierten Wärmeleitung λ_{kond} und λ_{Str} summiert und es ergibt sich somit folgende effektive Wärmeleitung λ_{eff} [54]:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{kond}} + \lambda_{\text{Str}} \quad (2-41)$$

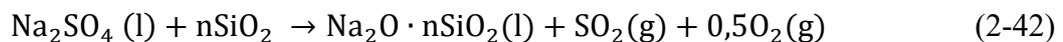
2.5 Gasbildung in Glasschmelzen durch Natriumsulfat

Der zweite untersuchte Teilprozess in dieser Arbeit besteht aus der Ausformung der Mikrohohlglaskugeln, bei dem ein Glatröpfchen durch die gezielte Freisetzung von Gasen in der Glasschmelze aufgebläht wird und eine Hohlkörperstruktur annimmt.

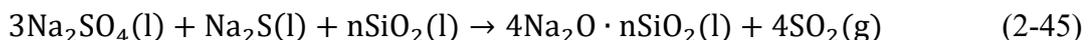
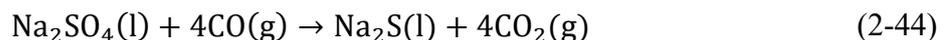
Das Phänomen bzw. der Prozess der Gasbildung in Glasschmelzen kommt zum einen durch unerwünschte Blasenbildung in der Schmelze aufgrund von Reaktionen der Gemengebestandteile während des Aufschmelzprozesses zustande [98–100]. Auch können durch die Zuführung des Gemenges eingeschlossene Gase in die Schmelze mit eingebracht werden [98,99]. Zum anderen wird zur gezielten Entfernung unerwünschter Gase in der Schmelze eine Gasbildung initiiert. Die dabei entstehenden Gasblasen nehmen während ihres Aufstiegs zur Schmelzoberfläche kleinere Gasblasen bzw. gelöste Gase aus der Schmelze auf und transportieren diese dadurch aus der Schmelze, was als Läuterprozess bezeichnet wird [101,102]. Ein häufig verwendetes Verfahren zur gezielten Gasblasenerzeugung ist der Einsatz gasbildender Substanzen (Läutermittel) in der Schmelze, wobei in vielen Fällen Natriumsulfat (Na_2SO_4) zum Einsatz kommt [101]. Ebenso wird Na_2SO_4 für die Herstellung

von Mikrohohlglaskugeln als Blähmittel verwendet [2]. Aus diesem Grund wird nachfolgender Fokus auf Reaktionen und Eigenschaften von Na_2SO_4 sowie deren Reaktionsprodukte im Zusammenhang mit Gasbildungen in Glasschmelzen gelegt.

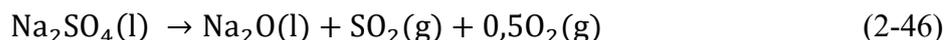
Na_2SO_4 selbst hat einen Schmelzpunkt bei $884\text{ }^\circ\text{C}$, reagiert in diesem Temperaturbereich jedoch nur relativ gering mit anderen Bestandteilen des Glasgemenges [103–105]. Während des Aufschmelzprozesses von frischem Gemenge dient das geschmolzene Sulfat als Schmelzbeschleuniger. In silikatischen Schmelzen kommt es dabei zur Bildung niederschmelzender Eutektika mit dem im Gemenge befindlichen Quarz, was zu einem verbesserten Aufschmelzverhalten des schwerlöslichen SiO_2 führt [101,104]. Dieser Prozess ist unter anderem von Hujová [101] und Mukerji [105] durch die Gleichung (2-42) beschrieben und findet im Bereich ab $1100\text{ }^\circ\text{C}$ bis teilweise $1400\text{ }^\circ\text{C}$ statt. Das noch vorhandene Restsulfat löst sich in der Schmelze [105].



In oxidierenden Glasschmelzen liegt Schwefel chemisch gelöst in Form von Sulfat (SO_4^{2-}) und in reduzierten Schmelzen in Form von Sulfid (S^{2-}) vor, während im Übergangsbereich zusätzlich die Sulfit-Form (SO_3^{2-}) auftreten kann [106]. Auch kann eine physikalische Löslichkeit von Schwefel in Form von SO_3 , SO_2 oder S vorliegen, wobei diese allgemein um ein vielfaches geringer ist als die chemische Löslichkeit [107]. In welcher Spezifikation der Schwefel vorliegt, hängt vor allem vom Oxidationszustand der Schmelze ab, was Auswirkungen auf die damit einhergehenden Reaktionen hat. Unter Anwesenheit von Reduktionsmitteln wie Kohlenstoff (C) oder Kohlenstoffmonoxid (CO) kommt es bereits bei geringeren Temperaturen zu Reduktionsreaktionen des Na_2SO_4 . Dabei bildet sich nach Gleichung (2-43) und (2-44) bereits ab $650\text{ }^\circ\text{C}$ Natriumsulfid (Na_2S) unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) [101]. Na_2S wiederum reagiert ab $1200\text{ }^\circ\text{C}$ unter anderem nach Gleichung (2-45) mit SiO_2 unter Freisetzung von SO_2 . [105]



Handelt es sich um eine oxidierende oder nur leicht reduzierende Schmelze, finden die Reaktionen (2-43) bis (2-45) nur in geringem Maße oder gar nicht statt. Ab einem Temperaturbereich von $1400\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1550\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es jedoch zur Gasfreisetzung des in der Schmelze gelösten Sulfats gemäß Gleichung (2-46) [101–104] bzw. in Sulfat-Ionenschreibweise gemäß Gleichung (2-47) [102,108].



Anzumerken ist hierbei, dass bei der Reaktion zunächst SO_3 entsteht. Dieses zersetzt sich bei Umgebungsdruck oberhalb von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ jedoch zu SO_2 und O_2 . [109] Diese Reaktion hat eine starke Gasbildung zur Folge, welche für die Sulfatläuterung von Glasschmelzen genutzt wird.

Nach Bobkova und Trusova [103] ist dieser Prozess auch die Ausgangsbasis für den Blähprozess bei der Herstellung von Mikrohohlglaskugeln.

Die für die Zersetzungsreaktion nach Gleichung (2-47) zugehörige Gleichgewichtskonstante K entspricht Gleichung (2-48). Dabei sind $p(\text{SO}_2)$ und $p(\text{O}_2)$ die Partialdrücke der jeweiligen Gase sowie $a_{\text{O}^{2-}}$ und $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ die Aktivitäten der Natrium- bzw. Sulfationen in der Schmelze. [108]

$$K = \frac{a_{\text{O}^{2-}} p(\text{SO}_2) p(\text{O}_2)^{0,5}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (2-48)$$

Die Gleichgewichtskonstante K lässt sich in Abhängigkeit der Temperatur T in Kelvin, der Standardenthalpie ΔH^0 sowie Standardentropie ΔS^0 als Arrhenius-Gleichung gemäß Gleichung (2-49) beschreiben. R ist die allgemeine Gaskonstante.

$$K = \exp\left(\frac{-(\Delta H^0 - T \Delta S^0)}{R T}\right) \quad (2-49)$$

Hier wird deutlich, dass die Gleichgewichtskonstante der Sulfatzersetzung stark von der Temperatur abhängt. Mit steigender Temperatur und damit höheren Werten von K verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Produkte von Gleichung (2-47) und somit zu einer zunehmenden Gasbildung.

Neben der Temperatur hat auch das Glas selbst einen wesentlichen Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante, was sich durch die Beteiligung von $a_{\text{O}^{2-}}$ in Gleichung (2-48) zeigt. Dies wird bei einem Vergleich des Sulfatgleichgewichts für reines Natriumsulfat mit Untersuchungen von Glasschmelzen durch Beerkens [107] deutlich. Es zeigt sich in Abbildung 2-10 eine Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten hin zu niedrigeren Temperaturen im Falle der Glasschmelzen.

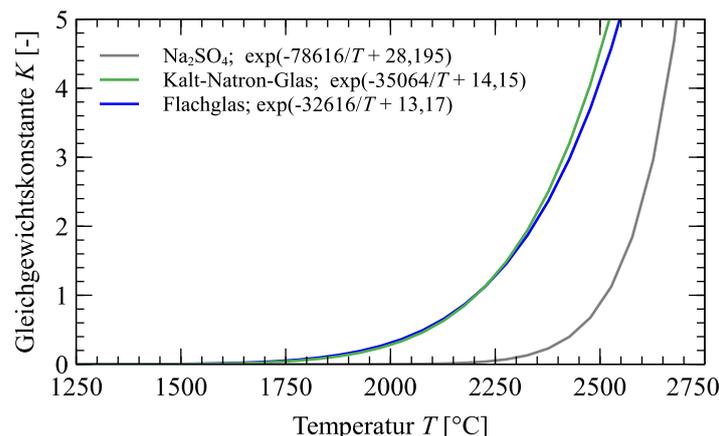


Abbildung 2-10: Gleichgewichtskonstanten für reines Natriumsulfat sowie Untersuchungen verschiedener Glasschmelzen nach Beerkens [107].

Hinsichtlich des maximal löslichen Anteils an Sulfat in Glasschmelzen zeigen Berechnungen von Jantzen et al, dass mit zunehmendem Alkali-Anteil die Löslichkeit an Sulfat in der Schmelze zunimmt [110], was durch weitere Arbeiten gestützt wird [104,108]. Dies zeigte sich ebenfalls mit zusätzlichen Netzwerkbildnern wie B_2O_3 oder LiO_2 , während sich mit

höherem SiO₂- bzw. Al₂O₃-Anteil die Löslichkeit reduziert, woraus auf eine prinzipiell höhere Sulfat-Löslichkeit mit sinkender Viskosität geschlossen wurde [110]. Ein weiterer, wesentlicher Faktor ist die Temperatur. So kommt es mit steigender Temperatur zu einer sinkenden Sulfat-Löslichkeit. [107,108]

Wenn die Glaszusammensetzung bzw. das Glasgemenge nicht auf den Anteil an Natriumsulfat abgestimmt ist und die Sulfatlöslichkeit nach den Schmelzreaktionen überschritten wurde, bildet sich auf der Oberfläche der Glasschmelze eine Sulfatsalzschnmelze, welche auch als „Sulfatgalle“ bezeichnet wird [110]. Diese besteht nicht zwangsläufig aus reinem Na₂SO₄, sondern kann auch aufgrund von Schmelzreaktionen andere Verbindungen wie CaSO₄ oder NaSiO₃ enthalten [101,104]. Sulfatgalle erhöht die Korrosion von Glaskontaktwerkstoffen und ist deshalb zu vermeiden [110,111]. Aus diesem Grund ist es wichtig, Kenntnis über die maximale Sättigung der Schmelze an Sulfat zu haben bzw. diese zu ermitteln.

Neben der Löslichkeit der Gase in Glasschmelzen spielt deren Diffusion eine wesentliche Rolle. Diese bestimmt primär, wie schnell gelöste Gase aus der Schmelze in gebildete Gasblasen wandern und somit die zeitlich abhängige Ausdehnung der Blase. Dies wird unter anderem bei der Herleitung von Blasenwachstum in Glasschmelzen von Němec und Kloužek [100] im Zusammenhang mit dem Läuterprozess deutlich. Das Diffusionsvermögen eines Gases in der Glasschmelze wird vom Diffusionskoeffizienten D_s charakterisiert. Dieser ist von verschiedenen Bedingungen abhängig. So zeigt die Untersuchung der Diffusion von Schwefel in Borosilikat-Schmelzen (AF45, Schott AG, Mainz, Deutschland) von Frischat et al. [106], dass die Diffusionsrate mit zunehmender Temperatur im betrachteten Bereich von 900 °C bis 1400 °C dem Zusammenhang nach Arrhenius folgt:

$$D_s = D_{s,0} \exp\left(\frac{-Q_A}{R T}\right) \quad (2-50)$$

$D_{s,0}$ ist der Frequenzfaktor und Q_A die Aktivierungsenergie.

Auch zeigte sich, dass die Viskosität und damit die Glaszusammensetzung einen wesentlichen Einfluss auf die Diffusion hat. So führte die Variation des Anteils an Natriumoxid in der Schmelze zu einer deutlichen Erhöhung der Diffusion. Dies wurde auf den erhöhten Anteil strukturstörender und damit viskositätssenkender Eigenschaften des Netzwerkwandlers zurückgeführt. [106,109]

Ein weiterer wichtiger, wenn auch trivialer Einfluss des Gasverhaltens in Schmelzen ist die Gasausdehnung innerhalb einer Blase in Abhängigkeit der Temperatur. Unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens steigt das Volumen nach dem Gesetz von Gay-Lussac proportional mit der Temperatur. [100]

Zur Untersuchung des Einflusses der Viskosität wurden von Lenoir et al. [112] Messungen des Sulfatgehalts von Borosilikat-Schmelzen in Abhängigkeit der Temperatur und der Haltezeit durchgeführt. Dabei wurde folgender Ansatz zur zeitlichen Beschreibung des Sulfatgehalts [SO₃] ermittelt:

$$[\text{SO}_3](t) = [\text{SO}_3]_{\text{GGW}} + ([\text{SO}_3]_0 - [\text{SO}_3]_{\text{GGW}}) \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2-51)$$

$[\text{SO}_3]_0$ und $[\text{SO}_3]_{\text{GGW}}$ stellen den Sulfatanteil der Schmelze zu Beginn bzw. im Gleichgewicht dar. τ ist eine experimentell zu bestimmende Zeitkonstante.

Durch die Bestimmung einer temperaturabhängigen Zeitkonstante $\tau = f(T)$ wird eine temperatur- und zeitabhängige Beschreibung des Sulfatanteils in der Glasschmelze ermöglicht. Im Zusammenhang mit Gleichung (2-49) sowie Gleichung (2-50) ist ein exponentieller Zusammenhang naheliegend, was, eingesetzt in Gleichung (2-51), zu folgendem Ansatz mit den experimentell zu ermittelnden Faktoren τ_0 und x führt:

$$[\text{SO}_3](t, T) = [\text{SO}_3]_{\text{GGW}} + ([\text{SO}_3]_0 - [\text{SO}_3]_{\text{GGW}}) \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_0} \exp(x T)\right) \quad (2-52)$$

Die Bildung einzelner Gasblasen in Schmelzen kann durch verschiedene Mechanismen ausgelöst werden, welche eine Reduzierung der Gaslöslichkeit und damit der Übersättigung der Schmelze und somit eine Gasphasenbildung zur Folge hat [102,113]. Ein wesentlicher Punkt zur Gasbildung ist die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts durch beispielsweise Erhöhung der Temperatur. Dies wird von Hujová und Vernerová [114] als „*Chemical reboil*“ bezeichnet, welche sich auf Ausführungen von Shelby beziehen. [85,102] Dabei werden Reboil-Effekte selbst als die Blasenbildung vormals blasenfreier Schmelzen definiert [85]. Weitere wichtige Reboil-Mechanismen aufgrund einer Übersättigung der Schmelze mit den entsprechenden Gasen entstehen nach Hujová und Vernerová [102] durch Änderungen der Glaszusammensetzung („*Compositional reboil*“) oder Erhöhung der Temperatur und damit einhergehender Reduzierung der Gaslöslichkeit („*Thermal reboil*“).

Für die Neubildung kleinster Gasblasen, den sogenannten Keimen, ist die Ausbildung einer neuen Phase bzw. zusätzliche Oberfläche notwendig, was aus thermodynamischer Sicht einen zunächst ungünstigen Zustand darstellt. Da die Gasphase selbst jedoch eine geringere innere Energie als die übersättigte Schmelze aufweist, ist nach der Überschreitung der zur Keimbildung notwendigen Energie $\Delta G_{k,c}$ mit einem kritischen Keimradius $R_{k,c}$ ein Übergang der Gase in die Blase bevorzugt. [115]

Allgemein kann die Keimbildung in insgesamt vier verschiedene Typen unterschieden werden, welche sich vor allem im Grad der notwendigen Übersättigung der gelösten Gase unterscheiden [116]:

- Typ I: klassische homogene Keimbildung

Bei der klassischen, homogenen Keimbildung nach Typ I in einem blasenfreien, homogenen Fluid wird die größte Übersättigung benötigt. Diese kann die Sättigung um den Faktor hundert oder mehr übersteigen. Kommt es zur Gasbildung, findet diese jedoch schlagartig statt. Aus diesem Grund hat dieser Typ der Gasblasenbildung im technischen Bereich eine eher untergeordnete Rolle.

- Typ II: klassische heterogene Keimbildung

Im Bereich fester Oberflächen oder anderen Feststoffen im Fluid wird die zu überwindende Energie zur Keimbildung stark reduziert. Dabei handelt es sich um den Typ II der Blasenbildung. Auch hier liegt ein zuvor blasenfreies Fluid vor, jedoch dient die dritte, feste Phase, in Abhängigkeit der Benetzung, als Ausgangspunkt der Keim-

bildung. Da hier eine deutlich geringere Übersättigung notwendig ist, fällt die stattfindende Gasbildung geringer aus. Nach Hujová und Vernerová [102] können bei Glasschmelzen neben festen Oberflächen auch andere Einflussfaktoren wie Zusammensetzungs- und Temperaturgradienten in der Schmelze eine Gasblasenbildung fördern. Abbildung 2-11 zeigt diesen Zusammenhang qualitativ.

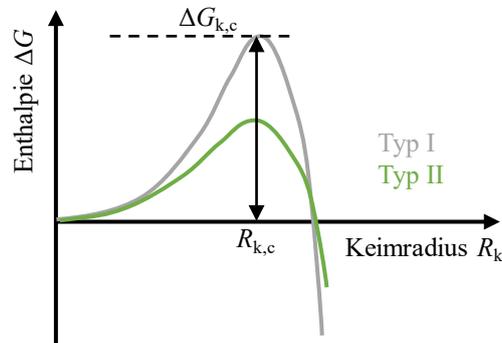


Abbildung 2-11: Darstellung der notwendigen Energie zur Keimbildung in Abhängigkeit des Bildungsmechanismus nach [115].

- Typ III: Pseudo-klassische Keimbildung

Bei diesem Typ liegt keine komplett blasenfreie Keimbildung vor. Stattdessen existieren bereits kleinere Gaskeime, deren Radii jedoch kleiner sind als der kritische Radius $R_{k,c}$. Im Vergleich zu Typ I und Typ II reicht eine noch geringere Übersättigung für eine Blasenbildung aus, da keine neue Grenzfläche gebildet, sondern die vorhandene lediglich vergrößert werden muss.

- Typ IV: Nicht-klassische Keimbildung

Bei Typ IV handelt es sich um einen ähnlichen Zusammenhang, wie es bei Typ III der Fall ist. Allerdings haben die ursprünglichen Blasen bereits den kritischen Radius $R_{k,c}$ überschritten, weshalb keine Energiebarriere mehr überwunden werden muss. Die Blasen wachsen dabei kontinuierlich durch Gasdiffusionsprozesse.

Insgesamt zeigen die Ausführungen im Hinblick auf die Ausbildung von Mikrohohlglaskugeln, dass durch den Einsatz einer oxidierenden Glasschmelze ein vorzeitiges Ausgasen des Blähmittels reduziert werden sollte. Weiter ist die Temperatur ein wesentlicher Faktor bezüglich der Gasbildung und wirkt sich auf Reaktionsgleichgewicht, Gaskeimbildung, Löslichkeit und Diffusion der Gase aus. Dies bedeutet, im Hinblick auf die Versuchsdurchführung, dass für den Aufschmelzprozess ein Temperaturbereich verwendet werden muss, bei welchem keine signifikante Gasbildung durch das Blähmittel stattfindet. Im Zerstäubungs- und Blähprozess selbst ist eine höhere Temperatur der gebildeten Schmelztropfen notwendig, um innerhalb der Verweilzeit der Tropfen im Prozessbereich eine ausreichende Gasbildung zu realisieren.

3. Methodisches Vorgehen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein niedrig schmelzendes Glas durch die Berechnung von Eigenschaften und Literaturangaben entwickelt und dessen reale Eigenschaften experimentell untersucht (Abschnitt 3.1). Anschließend wurde das Glas in einem separaten Teststand auf dessen Eignung zur Herstellung von MHGK aus der Pulverfraktion heraus getestet (Abschnitt 3.2). Der Versuchsstand sowie die Versuchsdurchführung zur direkten Herstellung von MHGK aus der Schmelze sind in Abschnitt 3.3 und 3.4 und die verwendeten Charakterisierungsmethoden in Abschnitt 3.5 beschrieben. Für die Prozessanalyse wurden Simulationsmodelle zur Betrachtung der Gasparameter, Temperaturen der Schmelze sowie das Tropfenverhalten in der Gasphase entwickelt (Abschnitt 3.6 und 3.7). Das Vorgehen zur Anwendung der empirischen Korrelationen auf den Prozess ist in Abschnitt 3.8 beschrieben.

3.1 Entwicklung eines niedrig schmelzenden Modellglases

Nach Abschnitt 2.2.3 ist für eine effiziente Zerstäubung eine niederviskose Schmelze ausschlaggebend. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich das Blähmittel (Sulfat) in der Schmelze nicht vorzeitig zersetzt. Dazu wurde ein Borosilikatglas auf Basis von Literaturwerten für die Herstellung von MHGK verwendet (vgl. Abschnitt 2.1). Dadurch soll die Blähfähigkeit des Glases und somit Ausformung von MHGK sichergestellt werden. Darauf aufbauend wurde die Glaszusammensetzung hinsichtlich der Viskosität durch Berechnungen optimiert, um eine effektive Zerstäubung zu realisieren.

Die verwendeten Oxide zur Entwicklung der Glaszusammensetzung sowie die verwendeten Gemengerohstoffe für Labor- und Zerstäubungsversuche befinden sich in Tabelle 3-1. Es wurde berücksichtigt, dass möglichst keine Rohstoffe verwendet werden, welche beim Aufschmelzen durch Reduktionsreaktionen eine vorzeitige Zersetzung des Blähmittels verursachen (vgl. Abschnitt 2.5). Die Rohstoffe wurden von TELUX Glasproducts & Components GmbH (Weißwasser, Deutschland) bezogen. Lediglich Kaliumcarbonat wurde über einen Chemikalienvertrieb beschafft (WHC GmbH, Schweitenkirchen, Deutschland).

Tabelle 3-1: Verwendete Oxide sowie zugehörige Rohstoffe.

Oxid		Rohstoff	
Bezeichnung	Summenformel	Bezeichnung	Summenformel
Boroxid	B ₂ O ₃	Orthoborsäure	H ₃ BO ₃
Natriumoxid	Na ₂ O	Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	Aluminiumhydroxid	Al(OH) ₃
Siliziumdioxid	SiO ₂	Siliziumdioxid	SiO ₂
Schwefeltrioxid	SO ₃	Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄
Kaliumoxid	K ₂ O	Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃
Calciumoxid	CaO	Calciumcarbonat	CaCO ₃
Zinkoxid	ZnO	Zinkoxid	ZnO

3.1.1 Berechnung der Glaseigenschaften

Für die Berechnung der Glaseigenschaften wurde die Software SciGlass® (V 7.11) verwendet. Dabei handelt es sich um eine umfassende Datenbank mit über 300.000 verschiedenen Glaszusammensetzungen und deren Eigenschaften, welche nach Priven und Mazurin [110] sehr gut für die Entwicklung neuartiger Glaszusammensetzungen geeignet ist. SciGlass® verfügt über verschiedene integrierte Modelle zur Berechnung von Glaseigenschaften. Das Modell „Priven2000“ ermöglicht die Berechnung verschiedener, temperaturabhängiger Glaseigenschaften für einen großen Bereich an Glaszusammensetzungen und wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet [117]. Zu den berechneten Eigenschaften zählt als wichtigster Parameter die dynamische Viskosität. Weitere Parameter sind die Oberflächenspannung und die Dichte. Einige Eigenschaften sind jedoch nur begrenzt bzw. nur in bestimmten Temperaturbereichen berechenbar. Beispielsweise wird bei der thermischen Wärmeleitfähigkeit nur die Konduktion und nicht die Wärmestrahlung berücksichtigt, weswegen hierfür lediglich Werte bis etwa 400 °C angegeben werden.

Bei der Anpassung der Zusammensetzung wurden zunächst das Verhältnis der Netzwerkbildner des Glases ($\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$) variiert und somit systematisch der Boranteil erhöht bzw. Siliziumanteil reduziert, um eine Reduzierung der Viskosität zu erreichen. Ein weiterer Ansatz ist die Erhöhung des Anteils an Netzwerkwandler. Es wurde der Anteil an Kalium und Natrium variiert, wobei diese, massebezogen, jeweils stets den gleichen Anteil an der Glaszusammensetzung ausmachen.

3.1.2 Durchführung von Laborschmelzen

In Schmelzversuchen wurde das Aufschmelzverhalten des Gemenges und die Kristallisationsneigung der Gläser sowie auch der maximale Sulfatanteil bzw. die Bildung von Sulfatgalle in der Schmelze untersucht.

Schmelzen im Keramiktiegel

Die Voruntersuchungen wurden in Keramiktiegeln aus Aluminiumoxid (99,5 %) mit einem Füllvolumen von 250 ml durchgeführt. Die Masse des verwendeten Glasgemenges wurde so berechnet, dass sich eine theoretische Glasmasse von final 150 g ergibt. Zur Optimierung des Blähmittelgehalts wurde der theoretische SO_3 -Anteil in einem Bereich von 1,0 Gew.-% bis 2,0 Gew.-% variiert. Das Gemenge wurde für 60 min bei 1200 °C aufgeschmolzen. Anschließend wurde das Glas in Blöcke gegossen, bei 570 °C getempert und auf Ausscheidungen von Sulfatsalzen untersucht.

Schmelzen im Platintiegel

Zur Untersuchung des Ausgasungsverhaltens an SO_3 bzw. Sulfat wurden Schmelzversuche in Platintiegeln (Füllvolumen: 25 ml) bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten durchgeführt. Um den zeitlichen Einfluss des Aufschmelzprozesses des Gemenges auf die betrachtete Glaszusammensetzung zu vermeiden, wurde im Rahmen dieser Versuche ein vorgeschmolzenes Glas verwendet. Dabei handelte es sich um Glas eines Schmelzversuchs im Versuchsstand bei einer Ofentemperatur von $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ °C}$ (siehe Abschnitt 3.4.1). Durch anschließendes Zerkleinern des Glases auf Partikelgrößen $< 2 \text{ mm}$ und Vermischen wurde eine möglichst homogene Glaszusammensetzung für die Versuchsreihen erzeugt. Um zeitabhängige Effekte während des Aufheizprozesses zu reduzieren, wurde für die

Versuchsdurchführung der Laborofen (inkl. leerem Platintiegel) vorab auf die Zieltemperatur vorgeheizt. Anschließend wurden die Tiegel mit dem Glaspulver (je 20 g) befüllt und wieder im Laborofen platziert. Nach der entsprechenden Haltezeit wurden die Tiegel inkl. Glasschmelzen bei 570 °C getempert, die Proben im erkalteten Zustand aus dem Platintiegel entfernt und deren Sulfatgehalt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht (siehe Abschnitt 3.5.1).

3.2 Überprüfung der Blähfähigkeit

Zur Überprüfung, ob sich die entwickelte Glaszusammensetzung prinzipiell zur Herstellung von MHGK eignet, wurden separate Vortests durchgeführt. Dazu wurde ein Teststand am Keylab Glastechnologie der Universität Bayreuth verwendet, welcher zur Untersuchung von Glaspulvern hinsichtlich deren Verrundung und Ausbildung von MHGK entwickelt wurde. Die Anlage besteht aus einem modifizierten Pulverauftragsbrenner (DuraloyPlus, IBEDA Sicherheitsgeräte und Gastechnik GmbH & Co. KG, Neustadt/Wied) und einem wassergekühlten Absaugsystem. Darunter befindet sich ein Fallrohr, welches ein seitliches Austreten der Partikel reduziert. Der erzeugte Wassernebel durch die schräg angebrachten Flachstrahldüsen dient sowohl zur Kühlung des Fallrohrs als auch zur Bindung der Partikel, um diese leichter im darunter befindlichen Behälter zu sammeln (Abbildung 3-1). Zur Versuchsdurchführung wurde ein stöchiometrisch ideales Sauerstoff-Acetylen-Gemisch (4:1) mit einem Gesamtvolumenstrom von 26,6 l/min verwendet.

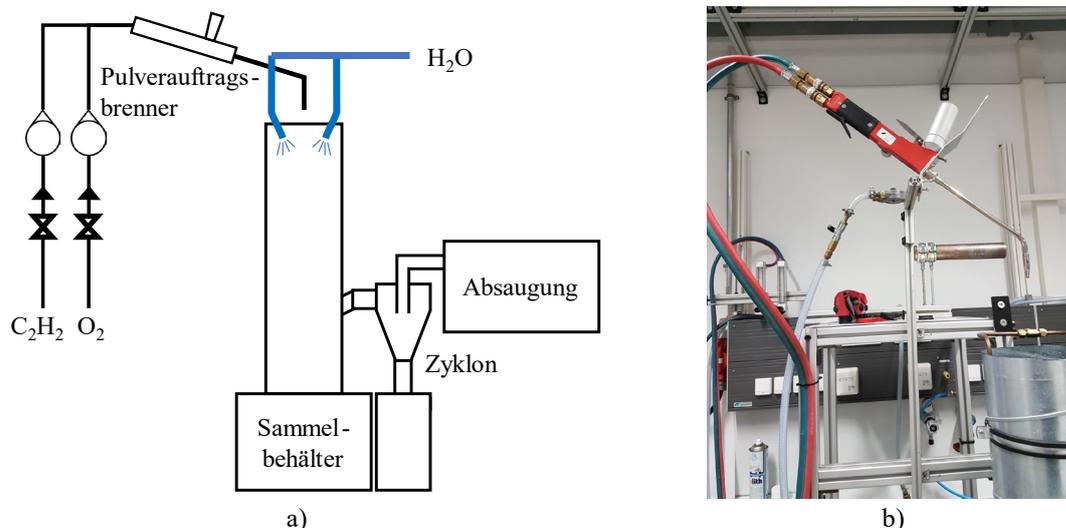


Abbildung 3-1: Teststand für Pulverversuche a) schematischer Aufbau b) Foto des Pulverauftragsbrenners.

Bei dem verwendeten Probenmaterial für die durchgeführten Versuche handelt es sich um ein Glas, welches nach Abschnitt 3.4.1 bei einer Ofentemperatur von $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ °C}$ geschmolzen wurde. Das Glas wurde getrocknet und anschließend zu Glaspulver vermahlen. Für eine gute Förderbarkeit des Materials sowie eine ausreichend kleine Partikelgröße für den Blähprozess wurde eine Siebfraction der Glaspartikel von 20-45 μm verwendet. Der gebildete Quenchsumpf wurde anschließend mittels Dichtentrennung in Voll- und Hohlkugeln separiert und durch Abziehen des Wassers aufkonzentriert. Das Wasser wurde in den Behältern immer weiter reduziert, bis das Gemisch in Messzylindern umgefüllt werden konnte. Das aufkonzentrierte Schwimmgut wurde anschließend in einen Messbecher überführt und somit

von den Vollkugeln getrennt. Anschließend wurden die Proben bei 70 °C getrocknet. Zur Analyse von Morphologie und Größenverteilung der Hohlkugeln wurden Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie gemäß Abschnitt 3.5.6 durchgeführt.

3.3 Konzept und Aufbau der Versuchsanlage

Zur Umsetzung der Zerstäubungs- und Blähversuche wurde ein Versuchsstand konzipiert und aufgebaut. Das Kernstück des Aufbaus besteht aus einem Schmelzaggregat sowie dem sich darunter befindlichen Brenner- bzw. Düsensystem. Dieses zerstäubt die zugeführte Glasschmelze bzw. bläht die gebildeten Tropfen zu MHGK. Ergänzend dazu wurden ein Gasversorgungssystem für den Betrieb des Brenners sowie ein Kühlturm und ein Auffangbehälter zum Sammeln der generierten Glaspartikel in den Aufbau integriert. Abbildung 3-2 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus.

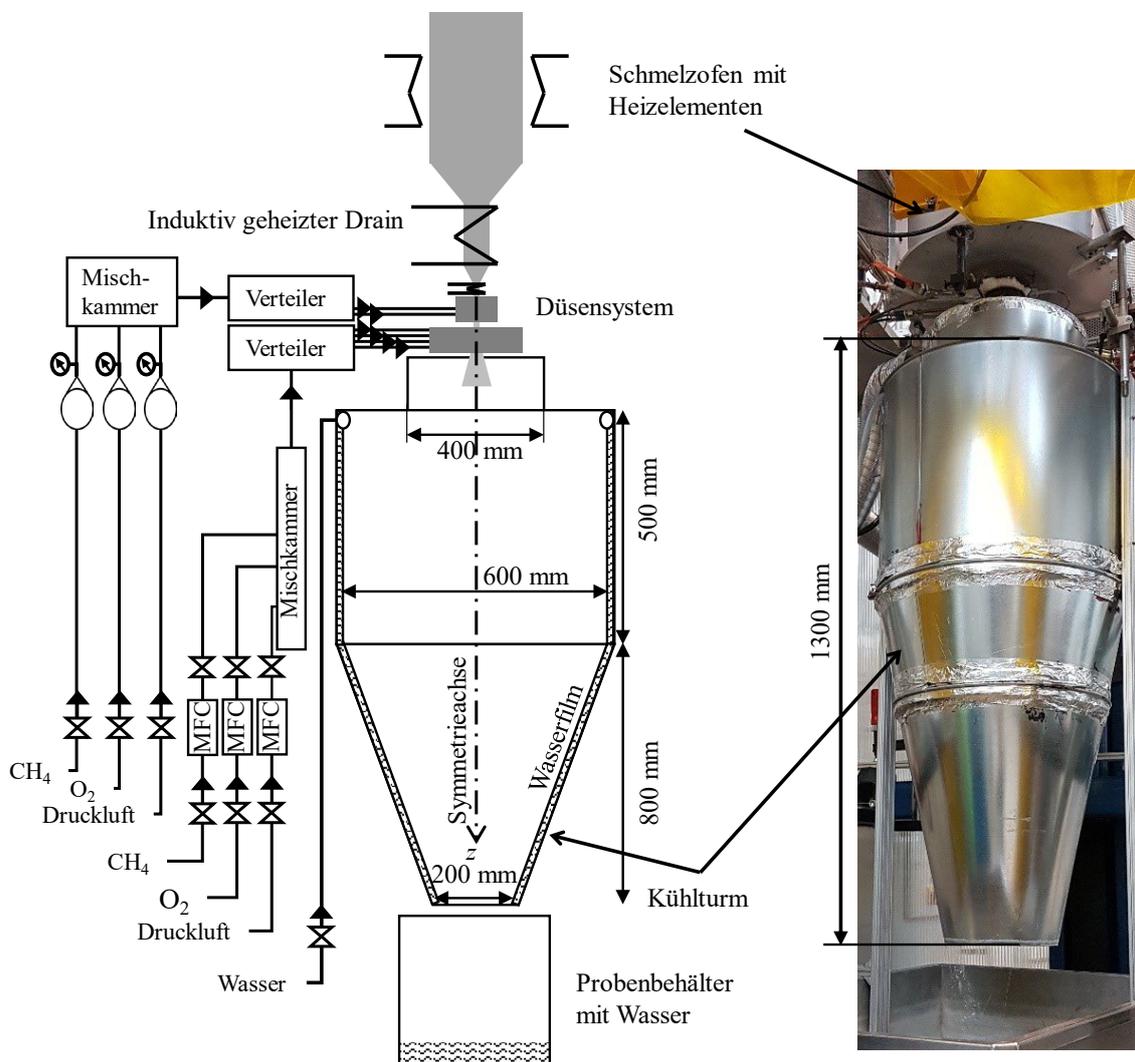


Abbildung 3-2: schematischer Aufbau des Versuchsstands (links) mit Abbildung des realen Aufbaus (rechts) nach Helling et al.[118], modifiziert.

3.3.1 Schmelzaggregat

Das Kernstück des Schmelzaggregats ist ein Platintiegel mit trichterförmigem Boden (Abbildung 3-3 a)). In diesem Schmelzbereich wird das für den Versuch verwendete Glasgemenge aufgeschmolzen und mittels Konvektion homogenisiert. Der zylindrische Bereich hat einen Durchmesser von 110 mm und eine Höhe von 255 mm mit einem Füllvolumen von ca. 2423 cm³. Bei einer Dichte der Glasschmelze von ca. 2300 kg/m³ entspricht dies einem maximalen Füllgewicht von etwa 5,6 kg. Am unteren Ende des Tiegels befindet sich ein am Tiegel angeschweißter Bodendrain mit einem Innendurchmesser von 30 mm. Am Ende des Drains fließt die Schmelze durch eine Platin-Blende mit einem Auslassdurchmesser von $D_{\text{Blende}} = 3,5$ mm in Form eines dünnen Strahls aus dem Schmelzaggregat. Die Blende ist mittels eines Flanschsystems aus Keramik- und Edelstahlingen (Al₂O₃ bzw. 1.4841) am Drain befestigt (Abbildung 3-3 b)).

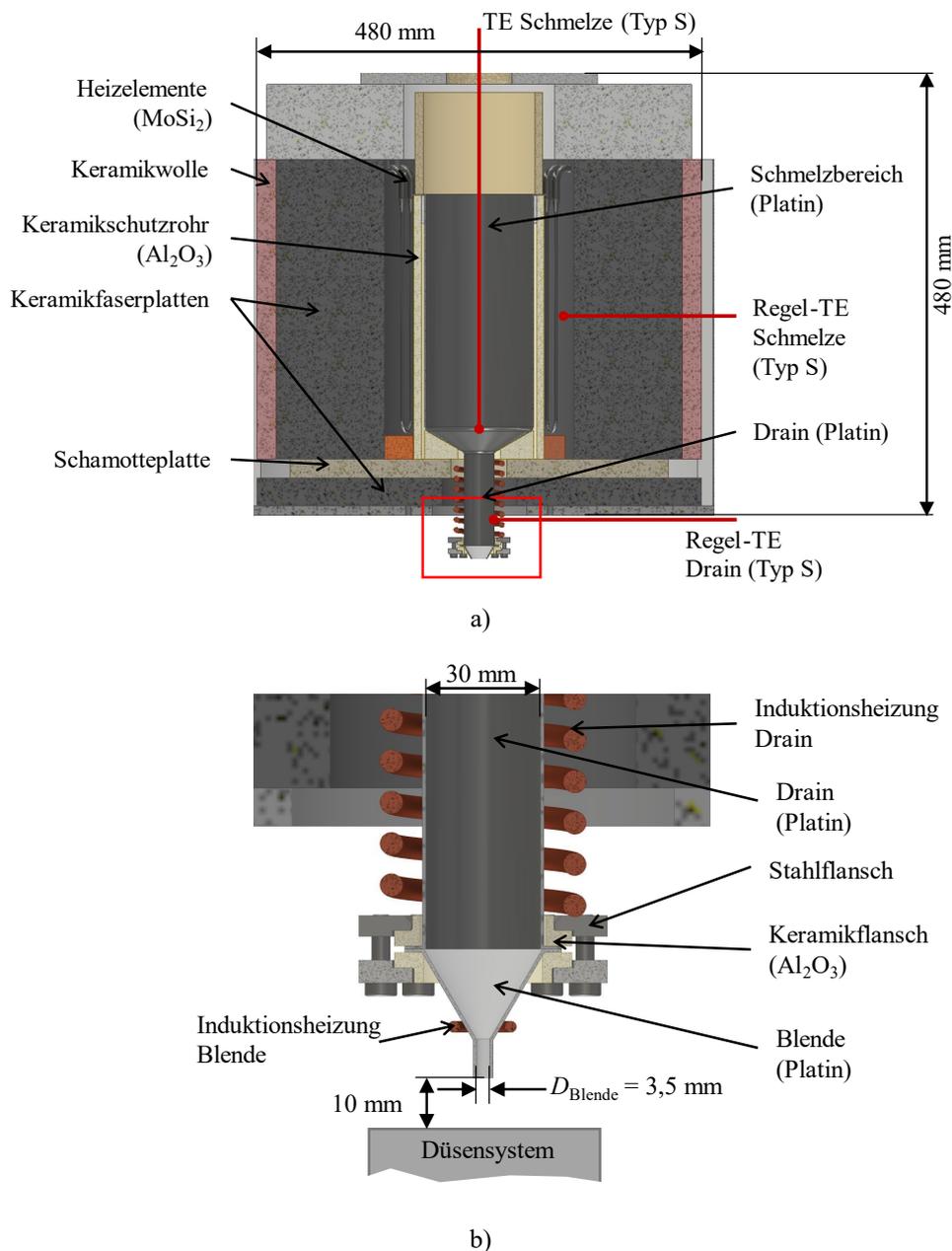


Abbildung 3-3: a) Gesamtansicht des Schmelzaggregats b) Detailansicht des Auslaufbereichs.

Der Schmelzbereich wird durch acht kreisförmig angeordnete Heizelemente (MoSi₂-Elemente, U-Form, MolyCom Ultra[®]-1850, M.E. Schupp Industriekeramik GmbH, Aachen) mit einer maximalen Anwendungstemperatur von 1750 °C beheizt. Um Beschädigungen der Heizelemente durch Ausdampfungen aus der Glasschmelze zu vermeiden, ist der Platintiegel von einem plasmagespritzten Al₂O₃-Rohr (plascera[®], LWK-PlasmaCeramic GmbH, Wiehl) ummantelt, welches eine sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit aufweist [119]. Der Drain wird durch eine Induktionsheizung (Sinus82, Hoch- und Mittelfrequenzanlagen GmbH, Tübingen, Deutschland) mit einer maximalen Ausgangsleistung von 8 kW geheizt. Die effektiv eingebrachte Leistung kann jedoch stark abweichen, da diese von der Auslegung der Induktionsspule, der Isolation des Drains sowie dem Tiegelmateriale abhängt. Ebenso wird die Platinblende mit einer separaten Induktionsheizung beheizt (HU2000+, max. 2 kW, Hoch- und Mittelfrequenzanlagen GmbH, Tübingen, Deutschland), um den schwerkraftgetriebenen Fluss der Glasschmelze zu starten und zu stoppen. Die umgebende Wandung von Tiegel und Heizsystem besteht zur Isolation aus verpressten Keramikfasern (UltraBoard[®], M.E. Schupp Industriekeramik GmbH, Aachen) sowie aus einem Stahlkorpus.

Schmelztiegel, Drain und Blende sind aus dispersionsverstärktem Platin gefertigt. Durch die Verwendung eines Platintiegels ergeben sich für die durchgeführten Versuche wesentliche Vorteile gegenüber alternativen Glaskontaktwerkstoffen auf mineralischer Basis. So besitzt Platin als Metall eine wesentlich bessere Temperaturwechselbeständigkeit als die meisten Keramiken. Dies ermöglicht schnelle Änderungen der Temperatur, was für ein schnelles Aufheizen und Abkühlen bei Drain und Blende notwendig ist, um den Glasfluss effektiv starten und stoppen zu können. Zudem wird durch den fest verbundenen Drain am Schmelztiegel einerseits ein Auslaufen der dünnflüssigen Glasschmelze verhindert, was bei einem geteilten Aufbau deutlich schwieriger umzusetzen ist. Andererseits erlaubt ein Drain aus Platin eine induktive Erwärmung. Auch besitzt Platin in Kontakt mit oxidierenden Glasschmelzen eine höhere chemische Stabilität als Keramikalternativen. Da im Rahmen dieser Arbeit nur mit möglichst oxidierenden Schmelzen gearbeitet wird, bietet sich die Verwendung von Platin an [120]. Zusätzlich werden Änderungen der Glaszusammensetzung durch Verunreinigungen durch das Tiegelmateriale während des Schmelzprozesses minimiert.

3.3.2 Brennersystem

Für die Versuchsdurchführung wurde ein Brennersystem entwickelt, welches nach dem Prinzip des Freifall-Zerstäubers arbeitet. Dieses System erlaubt, wie in Abschnitt 2.2.1 beschreiben, einen kontaktlosen Fluss der Schmelze vom Schmelzaggregat bis zum Zerstäubungspunkt, was ein Erstarren der Schmelze verhindert, da kein Kontakt mit Bauteilen des Brennersystems stattfindet. Sowohl die Primär- als auch die Sekundärdüse sind aus Edelstahl (1.4301) gefertigt. Abbildung 3-4 a) zeigt eine Schnittansicht des verwendeten Brennersystems und eine Detailansicht der Gasauslässe an der Unterseite in Abbildung 3-4 b). Das Brennersystem ist in einem Abstand von 10 mm von der Platinblende des Schmelzaggregats positioniert.

In der Sekundärdüse, welche den Hauptgasstrom zur Zerstäubung der Schmelze führt, wird das Brenngasgemisch durch vier gleichmäßig verteilte Gaszuführungen in den Brenner geleitet. Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung der Gasströmung und damit ein möglichst homogenes Flammenbild erzeugt. Von dort gelangt das Gas über Blenden mit diskreten Öffnungen geführt aus der Düse in den Prozessbereich. Bei der Blende handelt es

sich um auswechselbare, mit Schraubverbindungen fixierte Bauteile. Eine Gasdichtigkeit wurde mittels Hochtemperaturdichtringen (Novaphit® 400, Frenzelit Werke GmbH, Frankenhammer, Deutschland) und Hochtemperatur-Dichtmassen (E-Coll Silikon-N, Einkaufsbüro Deutscher Eisenhändler GmbH, Wuppertal, Deutschland) gewährleistet.

Bei den Gasaustrittsöffnungen handelt es sich um 16 gleichmäßig verteilte, halbkreisförmige Bohrungen mit einem Radius von 0,75 mm. Die Innenkanten der Austrittsöffnungen haben einen Abstand von 13 mm zur Mittellinie der Düse. Der Austrittswinkel zur Senkrechten beträgt 15° , was einen Schnittpunkt der Mittellinie mit der Verlängerung der Austrittsöffnung in einem Abstand von 48,5 mm ergibt. Der Durchlass für die Glasschmelze besitzt einen Durchmesser von 25 mm. Eine Reduzierung der Durchlassöffnung würde eine Verringerung des Abstandes des Schnittpunktes ermöglichen. Dies wäre insoweit sinnvoll, da ein geringerer Abstand den Verlust an kinetischer Energie der Gasströmung reduzieren und die Effizienz der Zerstäubung erhöhen würde [41]. Allerdings zeigten Vortests, dass es bei geringeren Öffnungsdurchmessern zu starken Turbulenzen im Bereich zwischen Primär- und Sekundärdüse kommt, welche eine stabile Prozessführung verhindern.

Die Primärdüse ist in einem Abstand von 6 mm über der Sekundärdüse positioniert und besitzt aufgrund der kleineren Bauweise lediglich zwei Gaszuführungen. Vortests zeigten jedoch ein gleichmäßiges Flambild, was das Vorgehen rechtfertigt. Die Primärdüse besitzt insgesamt 18 halbkreisförmige Auslassöffnungen mit einem Radius von 0,75 mm. Die Innenkanten der Austrittsöffnungen haben einen Abstand von 7,75 mm zur Mittellinie der Düse. Die Gasöffnungen sind an der Innenseite senkrecht, also parallel zum Schmelzstrom gerichtet, wobei die Gasführung am äußeren Bauteil aus montage-technischen Gründen eine Neigung von 5° aufweist. Der Durchlass für die Glasschmelze hat einen Durchmesser von 12,5 mm. Geringere Durchmesser führen, aufgrund von Schwingungen des Schmelzstrahls, zu einem zunehmenden Anhaften der Glasschmelze an die Primärdüse und dadurch zu einem Verstopfen dieser.

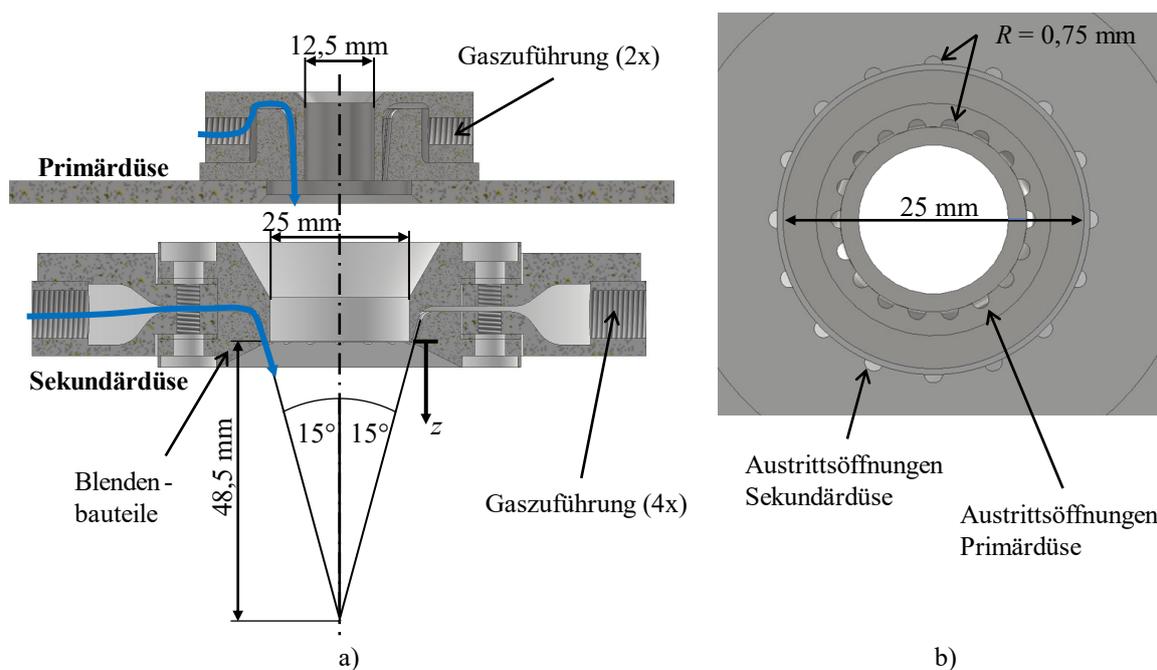


Abbildung 3-4: CAD-Modell des verwendeten Brennersystems a) Schnittansicht b) Detailansicht der Austrittsöffnungen (Unterseite).

3.3.3 Medienversorgung und Peripherie

Kühlturm

Die im Prozess gebildeten Partikel werden in einen Kühlturm geleitet. Dieser besteht aus einem Metallzylinder mit einem trichterförmigen unteren Bereich. Die entsprechenden Maße sind in Abbildung 3-2 angegeben. Viele Kühlzonen in Zerstäubungsprozessen von Schmelzen sind als Sprühtürme mit integrierten Kaltgas- oder Wasserdüsen ausgelegt, um die gebildeten Partikel möglichst schnell abzukühlen [41,43]. Da es für die Ausbildung von MHGK jedoch wichtig ist, die Partikel länger bei höheren Temperaturen zu halten, wird hier ein alternatives Konzept eingesetzt. So wird stattdessen an der Oberseite der Turminnenwand durch Zuführungen ein Wasserfilm erzeugt. Dieser verhindert nicht nur eine Überhitzung des Aufbaus, sondern führt durch den kontinuierlichen Wasserfilm anhaftende Glaspartikel von der Turminnenwand in den darunter befindlichen Sammelbehälter. Das für den Kühlturm verwendete Wasser wird aus dem Hausanschluss bezogen. Es besitzt eine Ausgangstemperatur von etwa 20 °C bei einem Massenstrom von etwa 7,8 g/s.

Medienversorgung

Für den Betrieb des Brenners wurden die drei Gase Methan, Sauerstoff und Druckluft eingesetzt. Um eine möglichst freie Regelung der einzelnen Gasströme in den jeweiligen Düsen zu ermöglichen, werden unabhängige Regelsysteme verwendet. Die Gasströme der Sekundärdüse werden über elektronisch gesteuerte Durchflussmesser (engl. Mass Flow Controller, MFC) (Typ 1579A, MKS Instruments, Andover, MA, USA) geregelt, welche durch einen entsprechenden Controller (Siemens Logo TDE, Siemens, München, Deutschland) angesteuert werden. Die theoretisch maximalen Gasströme für CH₄ sind 150 l/min, für O₂ 200 l/min und für Luft 200 l/min.

Die deutlich geringeren Gasströme der Primärdüse werden durch manuell einzustellende Schwebekörper-Durchflussmesser (SDM) (Uniflux Standard S, VAF Fluid-Technik, CH₄: 3-36 l/min O₂: 4-50 l/min Luft: 4-50 l/min) eingestellt. Zur Berücksichtigung des Betriebsdruckes der Gasströme wurden die abgelesenen Werte durch folgende Gleichung korrigiert: [121]

$$\dot{V}_{g,\text{real}} = \dot{V}_{g,\text{SDM}} \sqrt{\frac{p_g}{p_{\text{cal}}}} \sqrt{\frac{T_g}{T_{\text{cal}}}} \quad (3-1)$$

Die zugehörigen Betriebsdrücke werden unmittelbar nach dem Schwebekörper-Durchflussmesser mittels Rohrfeder-Manometer abgelesen, da sich das Nadelventil zum Einstellen des Durchflusses vor dem Durchflussmesser befindet [122]. Bei den verwendeten Gasen handelt es sich um Methan 2.5 (Linde GmbH, Pullach, Deutschland), Sauerstoff 2.5 (Linde GmbH, Pullach, Deutschland) sowie ölfreie Druckluft der Hausleitung. Nach der Volumenstromregelung der einzelnen Gase werden diese jeweils in Mischkammern geleitet und anschließend über ein Verteilsystem in die entsprechenden Zuleitungen der Düsensysteme zugeführt. Das grundlegende Schema der Versorgung ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

3.4 Versuchsplanung und -durchführung

3.4.1 Bereitstellung der Glasschmelze

Das für die Durchführung der Versuche benötigte Gemenge wurde aus logistischen Gründen chargenweise für mehrere Versuche hergestellt. Dazu wurde pro Charge 13,55 kg an Gemenge angemischt, was einer theoretischen Glasmenge von 10 kg entspricht. Das Gemenge, dessen Einzelrohstoffe den gleichen wie in den Laborversuchen entsprechen (siehe Abschnitt 3.1), wurde durch einen Gegenstrom-Intensivmischer (R05/T, Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, Hardheim, Deutschland) bei einer Rotordrehzahl von 1150 U/min und einer Behälterdrehzahl von 50 U/min für 10 min homogenisiert. Zur Vermeidung einer zu hohen Staubbelastung sowohl während des Mischprozesses als auch während des Aufschmelzvorgangs war eine Wasserzugabe notwendig. Insgesamt wurde ein auf das trockene Gemenge bezogener Wasseranteil von 2,2 Gew.-% Wasser zugegeben.

Zur Vermeidung von Ausgasungen und somit Veränderungen der Glaszusammensetzung durch längere Standby-Zeiten wurde das Glas für jeden Versuch am gleichen Tag geschmolzen. Zum Aufschmelzen des Gemenges wurde das Schmelzaggregat auf eine Temperatur von 1150 °C aufgeheizt. Insgesamt wurde pro Versuch ein Gemenge von 2,0 kg aufgeschmolzen, was einer theoretischen Glasmenge von etwa 1,5 kg entspricht. Das Gemenge wurde in insgesamt drei Chargen im Abstand von jeweils 45 min zugegeben. Dies war notwendig, da während des Aufschmelzprozesses durch die Gasfreisetzung Schaumbildung auftritt und dies bei einer zu hohen Gemengemasse zu einem Übersäumen des Schmelztiegels führt. Mit Zugabe der letzten Gemengecharge wurde die Ofentemperatur mit einer Heizrate von 2,5 K/min auf die für den Versuch gewünschte Zieltemperatur erhöht. Nach Erreichen dieser wurde die Schmelze zur Homogenisierung von Glaszusammensetzung und Temperatur für 60 min gehalten. Auch wurde in dieser Zeit die Regeltemperatur des Drains 20 min vor Versuchsstart auf die jeweilige Solltemperatur eingestellt, um auch hier die Temperaturverteilung zu stabilisieren. Neben den Zerstäubungsversuchen wurden auch Auslassversuche zur Charakterisierung der Schmelze mit dem jeweils gleichen Vorgehen durchgeführt.

3.4.2 Versuchsdurchführung bei Zerstäubungsversuchen

Für die Durchführung der Versuche wurde folgendes Vorgehen zum Starten des Prozesses durchgeführt:

1. Zünden der Primärdüse bei geringen Gasflüssen (ca. 10 % der finalen Gasströmung)
2. Starten des Glasflusses durch Erhöhung der Sollleistung der unteren Induktionsheizung auf 40 % (entspricht einer Ausgangsleistung von 0,8 kW)
3. Bei Erreichen eines stabilen Glasflusses Erhöhung der Primärgasströme auf Sollwerte
4. Zuschalten der Sekundärdüse und kontinuierliche Erhöhung der Sekundärgasströme auf Sollwerte

Zur Untersuchung der gebildeten Partikel wurden pro Versuchseinstellung vier Proben genommen. Dazu wurden unterhalb des Turmes Behälter platziert, in denen über einen Zeitraum von 60 s alle gebildeten Partikel als Quenchsumpf aus dem Kühlturm gesammelt wurden. Zur Reduzierung des Thermoschocks und der daraus resultierenden Beschädigung größerer Partikel befand sich in den Behältern vorab heißes Wasser mit einer Temperatur von etwa 60 °C. Die Proben wurden dabei in regelmäßigen Abständen von 90 s gezogen, wobei die erste Probe 4 min nach Starten des Glasstroms genommen wurde, um Einflüsse durch den Anlaufprozess zu reduzieren.

3.4.3 Festlegung der Versuchsparameter

Nach Abschnitt 2.2.2 sind die Gasgeschwindigkeit u_g als auch das Gas-Massenstromverhältnis (*GMR*) wesentliche Faktoren für den Zerstäubungsprozess. Aus diesem Grund wurde der Gasvolumenstrom der Sekundärdüse $\dot{V}_{g,SD}$ in mehreren Versuchsreihen variiert, da mit steigendem Gasstrom kleinere Partikeldurchmesser und damit eine Erhöhung des Anteils an ausgeformten MHGK erwartet wurde. Während der Versuchsdurchführungen zeigte sich, dass aufgrund begrenzter Vordrücke der Sauerstoffversorgung ein maximaler Gasvolumenstrom von 390 l/min in der Sekundärdüse realisiert werden konnte.

Neben dem Gasvolumenstrom wurde angenommen, dass der Anteil an Brenngas im Gesamtgasstrom bzw. die Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ der Sekundärdüse einen relevanten Einfluss auf die Temperaturverteilung in der Prozesszone und somit auf die Ausbildung von MHGK hat. Zur Beschreibung der Gasmischung wurde das volumetrische Verhältnis von Sauerstoff bzw. Druckluft und Methan als Gasmischungsverhältnis (dargestellt durch Ω) definiert:

$$\Omega = \frac{\dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{Luft}}{2 \dot{V}_{CH_4}} \quad (3-2)$$

Diese Definition wurde so gewählt, da es sich um eine Gasmischung aus Sauerstoff und Luft handelt und bei den Untersuchungen der Fokus auf dem Gesamtgasgemisch liegt. Die Verwendung der geläufigen Luftzahl wurde als ungeeignet eingestuft, da diese den Luftstickstoff und andere Gase nicht ausreichend berücksichtigt. Bei den verwendeten Gasmischungen mit $\Omega \geq 1,0$ handelt es sich stets um überstöchiometrische Gasmischungen. Für die bereits beschriebene Variation des Gesamtgasstromes wurden unter anderem feste Ω -Werte verwendet. Ebenso wurde bei konstant gehaltener Brennerleistung der Sekundärdüse (konstanter Methangasstrom) der Gesamtgasstrom variiert. Für die Variation der Gasmischung erwies sich jedoch die Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei einem Heizwert für Methan von 13,9 kWh/kg [123] als anschaulichere Größe, weshalb diese für die Darstellung entsprechender Versuchsergebnisse verwendet wurde. Aus technischen Gründen musste der Methangasstrom auf ein Maximum von 100 l/min begrenzt werden, da durch den hohen Volumenstrom die Gefahr einer übermäßigen Vereisung der Entnahme-Armatur an den Gasflaschen bestand.

Um die Anzahl der variierenden Parameter möglichst gering zu halten, wurden die Gasströme der Primärdüse so angepasst, dass für die Versuche stets ein Volumenstromverhältnis von $6,7 \pm 0,1$ von Sekundär- zu Primärdüse bei einem Ω -Wert von etwa 0,8 konstant gehalten wurde. Dies führt jedoch zu unterschiedlichen Brennerleistungen in der Primärdüse, was bei der Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse gegebenenfalls berücksichtigt werden muss.

Kapitel 2 zeigt weiter, dass die Verarbeitungs- und damit die Auslauftemperatur der Schmelze während des Versuches sowohl einen Einfluss auf die Zerstäubung als auch auf die Ausbildung von Mikrohohlglaskugeln erwarten lässt. Daher wurde die Temperatur im Schmelzbereich variiert. Um eine zu starke Abkühlung der Schmelze im Drain zu verhindern, wurde neben der Regeltemperatur im Schmelzbereich auch die Regeltemperatur des Drains angepasst. Allerdings konnte die maximale Regeltemperatur aufgrund technischer Einschränkungen nicht komplett unabhängig von der Temperatur im Schmelzbereich vorgegeben werden. Die sich daraus ergebenden Einstellungen für die verschiedenen Temperaturniveaus T_{Ofen} sind in Tabelle 3-2 gelistet.

Tabelle 3-2: Eingestellte Solltemperaturen für Schmelzbereich und Drain.

Temperatur-niveau T_{Ofen}	Temperatur Schmelzbereich [°C]	Temperatur Drain [°C]
1250 °C	1250	1175
1300 °C	1300	1200
1400 °C	1400	1250

Eine Übersicht aller durchgeführten Versuche mit den entsprechend variierten Parametern befindet sich in Anhang A. Die Versuchsbezeichnungen für die einzelnen Versuche sind nach folgendem Schema ($\dot{V}_{\text{g,SD}}/\Omega$ -Wert/ T_{Ofen}) benannt.

3.5 Charakterisierungsmethoden

Nachfolgend werden die verschiedenen Methoden und Vorgehensweisen zur Charakterisierung des Glases selbst als auch des Prozesses bzw. der gebildeten Glaspartikel beschreiben.

3.5.1 Glaszusammensetzung

Röntgenfluoreszenz-Analyse

Das wichtigste Tool zur Analyse der Glaszusammensetzung ist die Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA), da diese eine zerstörungsfreie Messung ermöglicht. Das Grundprinzip der RFA beruht auf der Anregung und Entfernung kernnaher Elektronen aus einem Atom mittels Röntgenstrahlung. Die dadurch entstandene Leerstelle wird durch Elektronen äußerer Hüllen aufgefüllt. Dies geht mit einer charakteristischen Fluoreszenzstrahlung für jedes Atom bzw. der Energieänderungen seiner Elektronen einher. Die erzeugte Fluoreszenzstrahlung wird über Detektoren registriert und anhand der Energiehöhe pro Signal bzw. dessen Intensität können Rückschlüsse auf die vorhandenen Atome in der Probe gezogen werden. Bei der RFA wird nach der energiedispersiven (ED-RFA) und wellenlängendispersiven (WD-RFA) Variante unterschieden. Bei der ED-RFA wird die Fluoreszenzstrahlung über Halbleiterdetektoren registriert und über die Fluoreszenzlinien bzw. deren Intensität über die Energie dargestellt. Die Intensität der Elemente wird über die Signalfläche ermittelt. Bei der WD-RFA wird die Strahlung in charakteristische Strahlungsanteile einzelner Elemente der Probe, abhängig von ihrer Wellenlänge, aufgeteilt. Deren Intensitäten werden anschließend gemessen. Die Intensität der Elemente wird über die Signalhöhe bestimmt. Mittels RFA

lassen sich Elemente ab einer Ordnungszahl $Z = 5$ (Bor) bestimmen, wobei zuverlässigere Messungen ab einer Ordnungszahl von $Z = 9$ (Fluor) angegeben werden. [124]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen mittels RFA unter anderem zur Beurteilung des Einflusses der Schmelzbedingungen auf die Glaszusammensetzung verwendet. Für die Messung wurden die untersuchten Proben zuerst in Epoxidharz (Technovit[®], Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland) eingebettet, an der zu untersuchenden Seite plan geschliffen (Körnung: 80) und anschließend über acht Stufen bis zu einer Körnung von 4000 poliert (Saphir 520, ATM Qness GmbH, Mammelzen, Deutschland).

Der Durchmesser des Röntgenstrahls und damit die untersuchte Oberfläche der Probe beträgt 20 mm. Bei dem Gerät handelt es sich um eine WD-RFA vom Typ ZSX Primus II (Rigaku Americas Holding Company, Spring, Texas, USA). Für die Auswertung der Zusammensetzung wurden softwareintern die einzelnen Elemente als Oxide dargestellt (vgl. Tabelle 3-1) und entsprechend gewichtet. Bei den Untersuchungen wurden jeweils mehrere Proben vermessen und die Werte gemittelt. Die jeweilige Probenanzahl ist in den entsprechenden Abschnitten angegeben.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Eine weitere Methode zur Elementanalyse ist die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Dabei werden, im Vergleich zur RFA-Methode, die Elektronen im Atom durch einen Elektronenstrahl angeregt und dadurch dessen innere Elektronen herausgeschlagen. In die frei gewordenen Plätze rücken Elektronen aus äußeren Schalen nach. Die dabei freigesetzte Röntgenstrahlung ist für jedes Element spezifisch (Mosesley'sches Gesetz) und wird mittels Detektoren registriert. Aus den gewonnenen Signalen können so Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des untersuchten Bereichs gezogen werden. [124]

Im Rahmen dieser Arbeit wird die EDX-Analyse zur Untersuchung der Bildung von Sulfatgalle einzelner Laborschmelzen verwendet. Die Proben wurden dafür mit Platin beschichtet (Schichtdicke = 1,8 nm). Während der Messung wurde eine Anregungsspannung von 10 kV verwendet. Für die EDX-Messungen wurde das Rasterelektronenmikroskop Quanta FEG 250 (FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA) mit dem EDX-Modul UltraDry EDS detector (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) verwendet. An jeder untersuchten Probe wurden jeweils drei Messstellen analysiert.

Bestimmung des B_2O_3 -Anteils

Für eine verbesserte Bestimmung des Borgehalts wurde der Anteil an B_2O_3 für einzelne Versuche am Versuchsstand separat mittels ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) gemäß DIN EN ISO 21078-1:2008-04 analysiert [125]. Die Messungen wurden am Zentrum für Glas- und Umwelttechnik in Ilmenau durchgeführt. Die verwendeten Glasproben stammten aus den gleichen Versuchen wie die mittels RFA analysierten Glasproben. Die ermittelten B_2O_3 -Werte wurden anschließend während der RFA-Auswertung der Glasproben als Fixwerte verwendet. Die Messunsicherheit der Boranalyse liegt nach Angaben des Labors bei 2 Gew.-%_{rel.}

3.5.2 Viskosität

Um die Berechnungen der dynamischen Viskosität der Glasschmelze nach Abschnitt 3.1.1 mit Messwerten vergleichen zu können, wurde eine Rotationsviskosimetrie (MCR 302, Anton Paar AG, Deutschland) am Zentrum für Glas- und Umwelttechnik in Ilmenau durchgeführt.

Um starke Ausgasungen und damit eine Verfälschung der Messung durch sich verändernde Alkali- und Boranteile zu minimieren, wurde das Glas in einem Temperaturbereich bis maximal 1200 °C vermessen. Dazu wurden einzelne Messungen bei verschiedenen Temperaturen in Abständen von 50 K bis 800 °C durchgeführt. Für eine homogene Temperaturverteilung wurde bei jeder Temperaturstufe vor jeder Messung eine Haltezeit von 15 min berücksichtigt.

Auf Basis der gemessenen Werte wurden die Parameter zur Bestimmung der VFT-Gleichung aus Abschnitt 2.4.2 ermittelt. Mit diesen Parametern wurden anschließend die Viskositätswerte für höhere Temperaturen extrapoliert.

3.5.3 Untersuchung der Sulfatzersetzung

Für die Untersuchung des Ausgasungs- und Reaktionsverhaltens des Blähmittels in der Glasschmelze wurden im Rahmen dieser Arbeit insgesamt zwei Ansätze verfolgt, welche einerseits eine kontinuierliche Beobachtung des Verdampfungsverhaltens mittels simultaner thermischer Analyse (STA) erlauben und andererseits eine nachträgliche Elementanalyse durch Tiegelversuche ermöglichen.

Simultane thermische Analyse

Für die Untersuchung von chemischen Reaktionen und Verdampfungsverhalten ist die Simultane thermische Analyse (STA) ein etabliertes Verfahren. Sie vereint die beiden Messmethoden der temperaturabhängigen Masseänderungen mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) und der Untersuchung von kalorischen Effekten mittels Differenz-Thermoanalyse (DTA). Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen dem Probenmaterial und einer Referenzprobe bei einem vorgegebenem Temperaturprogramm gemessen. Durch thermische Ereignisse in der Probe, wie Schmelz- oder Zersetzungsprozesse, ändert sich die Temperatur im Vergleich zur Referenzprobe. Auf Basis dieses Messsignals kann durch Vergleich mit einer vorab durchgeführten Basismessung (Baseline) mit entsprechender Kenntnis der untersuchten Probe auf die stattfindenden Vorgänge im Probenmaterial geschlossen werden. Die beiden Untersuchungsmethoden werden simultan durchgeführt und erlauben somit eine einfache Zuordnung von temperaturabhängigen Masse- und Energieänderungsphänomenen in der Probe. [126]

Mittels STA wurde das Verdampfungsverhalten und insbesondere das Einsetzen der Gasbildungsreaktion des Blähmittels analysiert. Zur Untersuchung wurden Proben des gleichen Glasmehles herangezogen, welches auch für die Pulverversuche aus Abschnitt 3.2 verwendet wurde. Pro Versuch wurde eine Probenmenge von 126 mg der Siebfraktion < 125 µm verwendet. Als Probentiegel dienten Aufstecktiegel aus Al₂O₃ (Füllvolumen: 0,3 ml).

Die Messung wurde mit einem System vom Typ STA 409C (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) durchgeführt. Die verwendeten Heizraten betragen 5 bzw. 10 K/min und die angefahrte Zieltemperatur 1600 °C. Als Gasatmosphäre in der Probenkammer diente technische Luft mit einem Gasstrom von 75 ml/min (9,996 %, Linde GmbH, Pullach, Deutschland). Als Spülgas für das Wägesystem wurde Stickstoff 5.0 (Linde GmbH, Pullach, Deutschland) mit einem Gasstrom von 75 ml/min verwendet.

Bestimmung des zeitabhängigen SO₃-Anteils

Zusätzlich zu den STA-Messungen wurde das Ausgasungsverhalten von SO₃ im Rahmen von Laborschmelzen untersucht (siehe Abschnitt 3.1.2). Dazu wurde der resultierende SO₃-Anteil der Laborschmelzen mittels RFA gemessen (siehe Abschnitt 3.5.1). Aus den ermittelten SO₃-Gehalten wurden Ausgleichskurven zur Ermittlung der Koeffizienten τ_0 und x für Gleichung (2-52) erstellt, um einen Zusammenhang für einen zeit- und temperaturabhängigen SO₃-Gehalt abzuleiten.

3.5.4 Bestimmung der Prozessparameter am Versuchsstand

Gasgeschwindigkeit

Zur Bestimmung der Strömungsparameter (Geschwindigkeit) sowie der Gaseigenschaften (Viskosität, Temperatur, Dichte) wurden in dieser Arbeit in erster Linie vorwiegend numerische Simulationen des Prozesses verwendet (siehe Abschnitt 3.6). Als Abgleich der Simulation mit dem realen Versuchsaufbau dienen ausgewählte Vergleichsmessungen der Gasgeschwindigkeit im Freistrah. Dies wurde anhand der Differenzdruckmessung mittels Prandtl-Sonde durchgeführt. Bei diesem Messverfahren wird der Staudruck (dynamischer Druck) durch die Druckdifferenz von Gesamtdruck und statischem Druck im Strömungsgebiet bestimmt. Diese werden jeweils durch separate Kanäle mit einer Öffnung an der Spitze (Gesamtdruck) sowie seitlich angebrachte Öffnungen (statischer Druck) gemessen. Bei der verwendeten Prandtl-Sonde handelt es sich um ein Staurohr aus Edelstahl mit einer Einsatztemperatur bis 1000 °C (KIMO® Prandtl type L, Mдуа, Münster, Deutschland), welches somit bis zu entsprechenden Bereichen Messungen der heißen Abgase erlaubt. Zur Berechnung der resultierenden Geschwindigkeit aus der gemessenen Druckdifferenz Δp wird vom Hersteller folgende Gleichung angegeben, wobei als Barometerdruck p_u ein Wert von 101325 Pa angenommen wurde [127]:

$$u_g = 1,0015 \sqrt{\frac{574,2 T_{\text{Sonde}} + 156842,77}{p_u}} \sqrt{\Delta p} \quad (3-3)$$

Für die Bestimmung von T_{Sonde} ist in der Prandtl-Sonde ein Thermoelement (Typ K) integriert. Die Druckdifferenz wurde mittels eines Differenzdrucksensors (DDMI/2, TiTEC Temperaturmesstechnik GmbH, Bräunlingen, Deutschland) gemessen und parallel mit den Temperaturmesswerten durch einen Datenlogger aufgezeichnet.

Zur Bestimmung der Gasgeschwindigkeiten wurden Messungen im „normalen“ Brennerbetrieb durchgeführt. Diese mussten aufgrund der begrenzten Temperaturbeständigkeit der Sonde von maximal 1000 °C jedoch in ausreichendem Abstand zum Düsensystem durchgeführt werden (Fernbereich, Brennerbetrieb). Um Informationen zu den Strömungsbedingungen im Bereich der Düse zu erhalten, wurden zusätzlich Messungen mit

Druckluft unmittelbar unter der Düse durchgeführt (Nahbereich, Kaltgasmessung). Für die Messung wurde die Sonde zunächst auf den Mittelpunkt des Brenners eingestellt und anschließend in verschiedenen Düsenabständen z Messungen auf horizontal verteilten Messpunkten durchgeführt. Für jede Messposition wurden nach einer Anpassungszeit von mind. 15 s insgesamt 150 Einzelwerte über einen Zeitraum von 15 s gemessen und gemittelt. In Abbildung 3-5 a) sind die verschiedenen Abstände und Messbereiche veranschaulicht.

Gastemperatur

Zu Vergleichszwecken wurde ebenfalls die Gastemperatur mit einem Thermoelement (Typ S) gemessen. Aufgrund dessen begrenzter Temperaturbeständigkeit konnten jedoch lediglich Temperaturen bis 1600 °C erfasst werden. Das Vorgehen zur Versuchsdurchführung erfolgte analog der Messung der Gasgeschwindigkeit (siehe Abbildung 3-5 b)) Zu berücksichtigende Fehlerquellen bei dieser Messmethode sind nach Shannon und Butler [128] unter anderem die thermische Abstrahlung durch das Thermoelement, Wärmeleitung durch die Thermodrähte sowie die thermische Trägheit durch die Erwärmung der Kontaktstelle. Zur Reduzierung der thermischen Trägheit wurde ein Thermoelement mit offener Messstelle verwendet, da so keine Ummantelung mit erwärmt werden muss. Auch besteht die Oberfläche der Messstelle aus poliertem Platin. Dadurch kann von einem geringen Emissionskoeffizienten ausgegangen werden, da für reines Platin Emissionskoeffizienten im Bereich von 0,04-0,2 angegeben sind [129,130] und dies somit den Fehler für die thermische Abstrahlung reduziert.

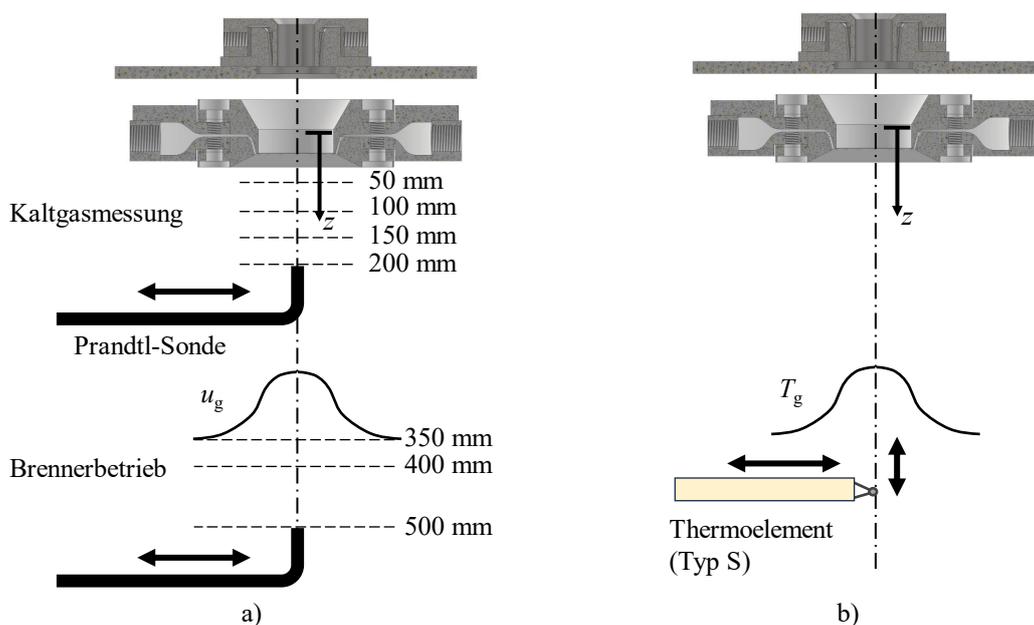


Abbildung 3-5: Schematische Messaufbauten zur Prozesscharakterisierung a) Messung der Gasgeschwindigkeit b) Messung der Gastemperatur.

Glastemperatur und Massenfluss

Die Austrittstemperatur der Glasschmelze wurde mit einem Mantelthermoelement Typ S bestimmt. Da die Messung den Glasfluss bei den Zerstäubungsversuchen selbst stören würde, wurden diese in separaten Auslassversuchen mit den gleichen Aufschmelz- und Auslassbedingungen die Temperaturbestimmungen durchgeführt. Die Spitze des Thermoelements befand sich 5 mm unterhalb der Platinblende. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3-6 abgebildet. Neben der Austrittstemperatur wurde zusätzlich die Glastemperatur im Schmelzbereich gemessen. Dazu wurde ein Thermoelement (Typ S) von oben mittig in der Schmelze auf Höhe der Oberkante des konusförmigen Bereichs platziert (vgl. Abbildung 3-3 a)).

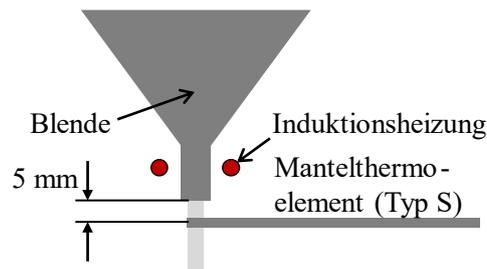


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau zur Temperaturmessung der Glasschmelze.

Für die Bestimmung des Gas-Massenstrom-Verhältnisses nach Gleichung (2-9) wurde der notwendige Schmelzmassenstrom durch Auswiegen der genommenen Probenmassen bestimmt, welche über einen definierten Zeitraum genommen wurden (60 s). Die Werte der einzelnen Proben wurden anschließend pro Versuch gemittelt.

3.5.5 Visuelle Prozessbetrachtung

Für die Berechnung der Prozesskenngrößen wird die Bestimmung des Fluiddurchmessers D_1 benötigt, welcher in der Literatur oft als Durchmesser der Blende am Fluidauslass D_{Blende} definiert ist [57,69]. Da jedoch über die Strecke von Fluidauslass bis zum eigentlichen Zerstäubungsbereich eine Verjüngung des Fluidstrahls stattfindet, wurde D_1 über Bildaufnahmen (Nikon D3200, Minato, Tokio) direkt unterhalb der Sekundärdüse bestimmt (Abbildung 3-7). Pro Versuch wurden jeweils drei Aufnahmen analysiert und die Werte gemittelt.

Für die visuelle Analyse des Zerfallsprozesses wurde ein Flammstanz-Analysetool vom Typ Spraywatch 2S[®] (Oseir Ltd., Tampere, Finnland) verwendet. Dieses System basiert auf einer Kombination von Kameras mit kurzer Belichtungszeit und einer Bildauswertesoftware. Dadurch wird es ermöglicht, verschiedene Eigenschaften von Partikeln wie beispielsweise Partikelgröße und-temperatur oder deren Fluggeschwindigkeit und -richtung zu analysieren. Konventionelle Einsatzgebiete sind Flammstanz-Prozesse. Da die Randbedingungen des untersuchten Prozesses jedoch als vergleichbar eingestuft wurden, wurde das System zur Analyse des Prozesses verwendet. Auch ist es mit der Kamera bei entsprechender Positionierung möglich, den Zerfallsprozess der Schmelze selbst zu beobachten.

Das System wurde außerhalb des Kühlturms in einem Abstand von 210 mm zur Symmetrielinie der Düse positioniert (siehe Abbildung 3-7). Durch eine schlitzförmige Öffnung im oberen Turmbereich wurde eine freie Positionierung des Messsystems in z-Richtung ermöglicht. Die Größe des beobachtbaren Bildausschnittes sowie dessen

Tiefenschärfe hängt sowohl vom Messabstand als auch der Blendenöffnung ab. Bei einem Messabstand von 210 mm ergibt sich ein Bildausschnitt von 22 mm x 29,5 mm (Höhe x Breite) sowie einer Fokustiefe von etwa 8,2 mm. Während der Untersuchung wurde eine Belichtungszeit von 35 μ s verwendet.

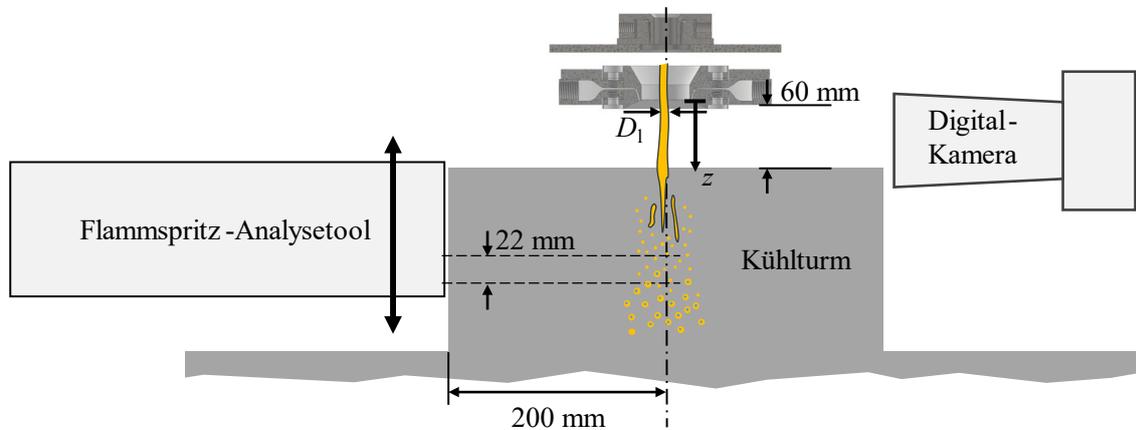


Abbildung 3-7: Aufbau zur Beobachtung des Zerfallsprozesses mittels Spraywatch® und Spiegelreflexkamera (nicht maßstabsgetreu).

3.5.6 Partikelanalyse

Zur Analyse des Quenchsumpfes wurde die Faserfraktion durch ein 4 mm-Sieb von den restlichen Partikeln getrennt, zur Vermeidung des Verklebens mit Isopropanol (99,9 %) gespült, getrocknet und anschließend ausgewogen. In diesem Schritt wurde ebenfalls die Partikelfraktion von 2-4 mm separiert, um den Fehler in der Größenverteilung durch Zerplatzen größerer Glaspartikel aufgrund thermischer Spannungen zu reduzieren. Bei den restlichen Partikeln wurde die Hohlkugelfraktion mittels Dichtentrennung von der Bodenfraktion separiert. Die aufschwimmenden Hohlkugeln wurden dazu in einem speziellen Laboraufbau in Einweg-Scheidetrichtern aus Kunststoff gesammelt. Dazu wurde das Wasser mit dem Schwimmgut in mehreren Iterationen abgeschöpft und im Trichter gesammelt. Das Wasser wurde mit Isopropanol substituiert, abgezogen und das restliche Lösemittel ausgedampft. Die am Trichterrand angehafteten Mikrohohlglaskugeln wurden durch die Massedifferenz des Trichters vor und nach dem Abschöpfen mittels Feinwaage (MS204TS, Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland) ausgewogen. Bei der Bestimmung der Ausbeute Y_{MHGK} wurde die ermittelte Masse an Mikrohohlglaskugeln auf die Gesamtmasse an Probenmaterial des jeweiligen Versuchs bezogen. Die genaue Vorgehensweise ist in Anhang B nochmals im Detail dargestellt.

Partikelgrößenverteilung

Die Bodenfraktionen wurden mittels Filtration (ROTILABO® filter type 601, Rückhaltebereich 5–13 μ m) vom Wasser getrennt, mit Isopropanol gereinigt und getrocknet. Die Partikelgrößenanalyse erfolgte mittels Siebanalyse. Die kleinste Siebfraction (< 125 μ m) wurde zusätzlich mittels Granulometrie (CILAS® 1090, CILAS (3P Instruments GmbH & Co.KG), Odelzhausen, Deutschland) analysiert. Das Gerät arbeitet mit dem Prinzip der Fraunhofer Beugung. Details zum Verfahren, den Analyseparametern sowie ein Abgleich mit Referenzwerten befinden sich in Anhang B. Die verschiedenen Partikelgrößenverteilungen wurden in Form einer logarithmischen Summenkurve mit den Massenanteilen Q_3

aufgetragen. Als Kenngrößen wurden der massenbezogene Median ($D_{50,3}$) bzw. Perzentile ($D_{10,3}$ und $D_{90,3}$) verwendet. Abbildung 3-8 zeigt schematisch, wie sich aus den Summenkurven die gewünschten Werte bilden lassen. [131] Bei einzelnen Proben konnte aufgrund zu großer Anteile der kleinsten Siebfraktion kein $D_{10,3}$ -Wert gebildet werden. Für diese Proben wurde auf Basis der Ergebnisse die Annahme getroffen, dass sich keine Partikel mit einem Durchmesser von 1 μm oder kleiner in der Fraktion befinden.

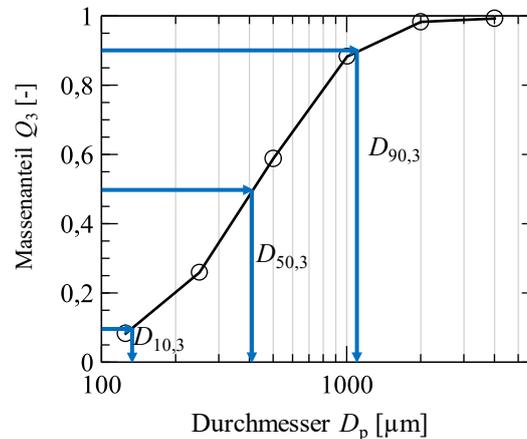


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung zur Ermittlung von Median und Perzentile aus den gebildeten Summenkurven.

Ein weiterer Kennwert zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung ist die Verteilungsbreite bzw. Spanne oder Span-Wert b . Diese berechnet sich wie folgt [56,131]:

$$b = \frac{D_{90,3} - D_{10,3}}{D_{50,3}} \quad (3-4)$$

Die Werte $D_{10,3}$ und $D_{90,3}$ lassen sich analog zu den $D_{50,3}$ -Werten ermitteln. [131,132]

Partikelmorphologie

Die Untersuchung der Partikelmorphologie der einzelnen Fraktionen erfolgte einerseits durch Aufnahmen mittels Lichtmikroskop (VHX 7000, KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland). Andererseits wurden für die Betrachtung der gebildeten Fasern, Vollkugeln sowie der Mikrohohlglaskugeln Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) (Evo® 40, Zeiss, Jena, Deutschland) angefertigt. Die REM-Proben selbst wurden dazu mit Gold beschichtet, um ein Ableiten der Elektronen zu ermöglichen und somit ein Aufladen der Proben zu verhindern. Zur Untersuchung des Blähvorgangs wurden von den kleinsten Siebfraktionen ($< 125 \mu\text{m}$) Schliffbilder angefertigt. Dazu wurde ein Teil des Probenmaterials in Epoxidharz eingebettet, bis auf eine Körnung von 4000 geschliffen, und mittels REM untersucht.

Zur Betrachtung der Mikrohohlglaskugeln wurde für alle Versuche von jeder der vier einzelnen Proben (vgl. Abschnitt 3.4.2) ein Teil des Probenmaterials auf einem Aluminium-Probenträger mit Kohlenstoff-Klebe pads zur Untersuchung im REM verteilt. Es wurden pro Probenträger die Kugeldurchmesser bei zwei Bildausschnitten mit der frei verfügbaren Software JMicroVision (Version 1.3.4) vermessen [133]. Für die Bestimmung der Wandstärken wurden Proben der MHGK zwischen zwei Mikroskop-Probenträgern platziert,

durch mechanische Kraftaufbringung gebrochen und die Kugelfragmente im REM untersucht.

Die Abschätzung der ursprünglichen Tropfendurchmesser der gebildeten MHGK wurde anhand des Durchmessers und einer bekannten bzw. angenommenen Wandstärke durch die Berechnung des Glasvolumens durchgeführt. Abbildung 3-9 zeigt dazu die Tropfendurchmesser D_d in Abhängigkeit des Mikrohohlglaskugel-Durchmessers D_{MHGK} für verschiedene Wandstärken s . Dem dargestellten Zusammenhang liegt die Annahme zugrunde, dass sich aus einem Tropfen genau eine Hohlglaskugel formt und die gesamte Masse des Glases erhalten bleibt. Mit diesem Ansatz wurden anhand der untersuchten Mikrohohlglaskugeln die Tropfengrößen ermittelt, welche in den durchgeführten Versuchen ein Blähverhalten zeigten.

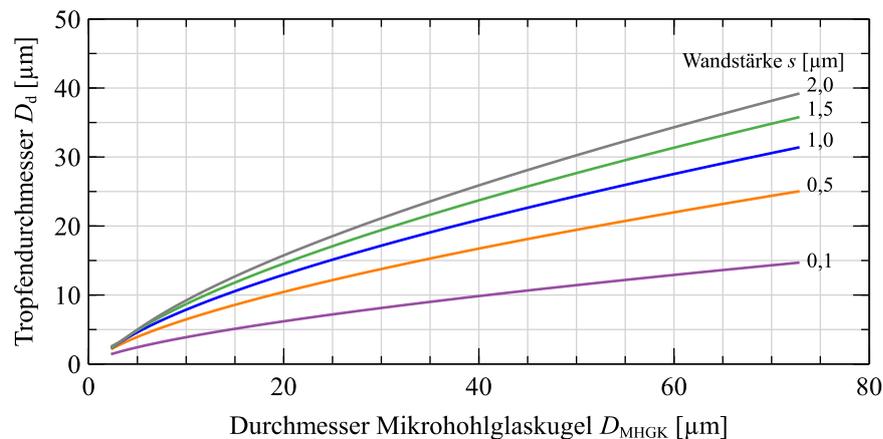


Abbildung 3-9: Tropfengrößen D_d in Abhängigkeit von Durchmesser D_{MHGK} und Wandstärke s entsprechender Mikrohohlglaskugeln.

3.6 Simulation der Gasströmung und Tropfenbewegung

Zur Beschreibung des Zerstäubungsprozesses sind Kenntnisse über unterschiedliche Parameter der Gasströmung im Prozessbereich notwendig, welche durch Simulationen ermittelt wurden. Dazu wurden zwei Modelle unterschiedlicher Komplexitätsgrade erstellt. Das im Nachfolgenden „Gesamtmodell“ genannte Modell bildet sowohl das Düsensystem als auch den Kühlturm ab. Das reduzierte „Teilmodell“ entspricht einem Freistrahler ohne zusätzlichen Turm. Die verwendeten physikalischen Rechenmodelle sowie Randbedingungen sind weitestgehend identisch und werden aus diesem Grund nachfolgend zusammengefasst beschrieben. Die verschiedenen Vernetzungen sowie angepassten Randbedingungen werden gesondert ausgeführt.

3.6.1 Modellerstellung für die Strömungssimulation

Das primäre Ziel der Simulation ist die Berechnung und Analyse des Strömungsverhaltens der Gasphase sowie die Ermittlung relevanter Gaseigenschaften wie Geschwindigkeit, Temperatur oder Viskosität. Für die Simulationen wurde die CFD-Simulationssoftware StarCCM+ (Version 2022.1.1) [134] eingesetzt. Vortests zeigten, dass eine Zweiphasenmodellierung in der notwendigen Dimensionierung hinsichtlich Vernetzung und zeitlicher Diskretisierung einen zu hohen zeitlichen und rechentechnischen Aufwand mit sich bringt,

welcher mit der zur Verfügung stehenden Hardware (AMD EPYC 7302P 16-Core Processor 3.00 GHz, 128 GB Arbeitsspeicher) nicht umgesetzt werden konnte. Daher wurde sich auf eine stationäre Modellierung der Gasphase beschränkt und deren Einfluss auf die Glasschmelze in separaten Berechnungen betrachtet (siehe Abschnitt 3.7).

Zur Simulation des Düsensystems wurde eine vereinfachte Variante des ursprünglichen CAD-Modells der Düse verwendet. Der Einsatz eines 2D-Modells war aufgrund der nicht rotationssymmetrischen Geometrie nicht sinnvoll. Es wurden jedoch vorhandene Symmetrien ausgenutzt, um eine rechentechnisch effizientere Umsetzung des Modells zu ermöglichen. Das Modell besteht aus insgesamt zwei Regionen, den Düsenbauteilen (Festkörper) und der Gasphase (siehe Abbildung 3-10).

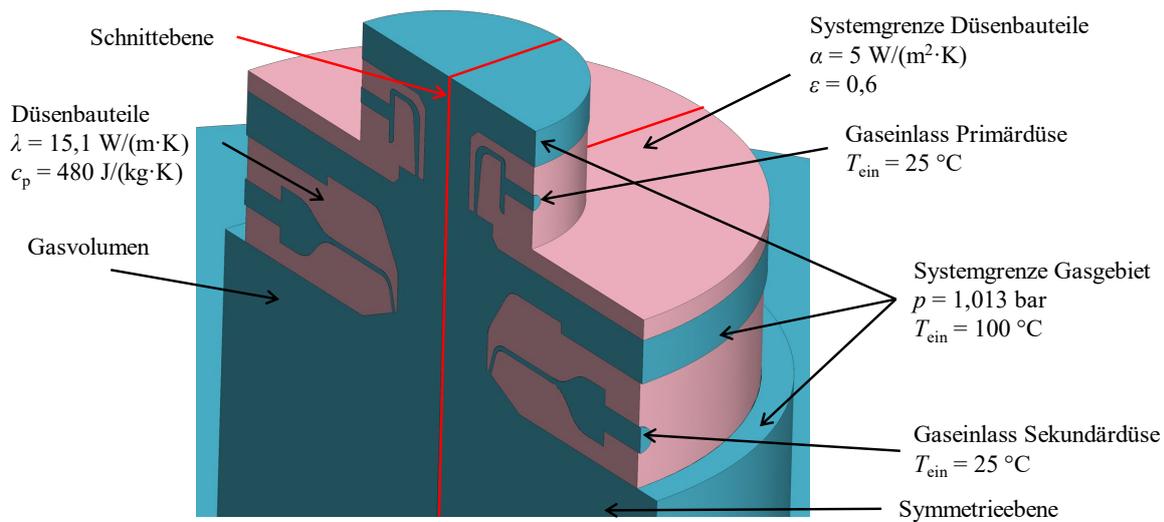


Abbildung 3-10: Implementiertes CAD-Modell mit entsprechenden Volumina und Außenkanten (Gasvolumen blau, Düsenbauteile rosa).

Als Gaseinlass wurde eine massenstromgesteuerte Einlassbedingung mit einer Eintrittstemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Die verwendeten Gasströme sowie -zusammensetzungen sind in Tabelle C-2 im Anhang gelistet. Als Auslassbedingungen befinden sich an den offenen Systemgrenzen des Modells freie Strömungsbedingungen bei Umgebungsdruck. Bei einer Rückströmung an diesen Grenzen besitzt das Gas eine Eintrittstemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Dieser Wert wurde auf Basis von Vortests am Versuchsstand abgeschätzt. Zur Berechnung der Wärmeabfuhr mittels Strahlung am Modellrand des Düsensystems wurde ein Emissionskoeffizient von $\varepsilon = 0,6$ [130] und für die konvektive Wärmeübertragung ein Wert von $\alpha = 5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ verwendet.

Aufbau des Gesamtmodells

Im Gesamtmodell wurde der Kühlturm unterhalb des Düsensystems entsprechend der Maße nach Abbildung 3-2 implementiert. Für die Vernetzung wurde ein freies, polyedrisches Netz verwendet. Zur effizienteren Simulation ist die Vernetzung in verschiedene Gebiete unterschiedlicher Vernetzungsgrade aufgeteilt, um den Bereich mit hohen Temperatur- und Geschwindigkeitsgradienten möglichst genau abzubilden. So wurde im Düsennahbereich eine feinere Vernetzung mit einer Zielgröße von $0,5 \text{ mm}$ verwendet, welche in senkrechter Richtung über einen Abstand von 1000 mm und in radialer Richtung nach einem Abstand von 40 mm zur Symmetrielinie gröber wird. Die angegebenen Werte in Abbildung 3-11

entsprechen den Zielgrößen der einzelnen Volumenelemente für den jeweiligen Vernetzungsbereich.

Für die ungekühlten Wandbereiche des Turms wurde aufgrund des zu erwartenden hohen Wärmeübergangs eine Wärmeübergangskoeffizient von $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ verwendet. Die wassergekühlten Bereiche wurden bei einer Temperatur von 70 °C fixiert. Dieser Wert basiert auf Temperaturmessungen des Wassers während des Brennerbetriebs, wobei angenommen wird, dass sich die Wandtemperatur in einem ähnlichen Bereich befindet. Eine Vollansicht des Gesamtmodells befindet sich in Abbildung C-4 a).

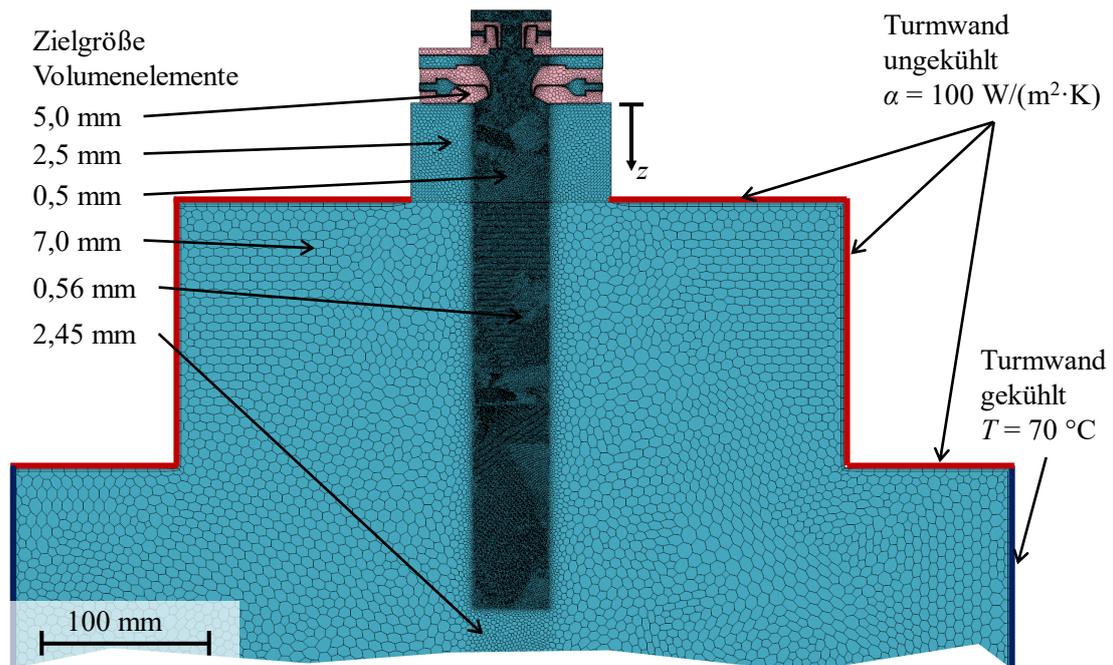


Abbildung 3-11: Oberer Bereich des Gesamtmodells mit Netzstruktur an der Symmetrieebene.

Aufbau des Teilmodells

Bei dem reduzierten Modell ist der obere Bereich hinsichtlich des Aufbaus und der Vernetzung identisch zum Gesamtmodell. Lediglich das berechnete Gebiet der Gasströmung ist radial und axial nach unten verkleinert und alle Systemgrenzen sind, bis auf die Kontaktstellen mit dem Düsenystem sowie die Gaseinlässe, als freie Strömungen definiert. Ab einem Düsenabstand von $z = 150 \text{ mm}$ geht die Vernetzung von einem ungerichteten zu einem extrudierten Netz über, welches das Simulationsgebiet bei vergleichsweise geringem Rechenaufwand auf 1 m verlängert. Abbildung 3-12 zeigt den oberen Bereich des Modells mit den verschiedenen Vernetzungsgraden und Abbildung C-4 b) das vollständige Modell.

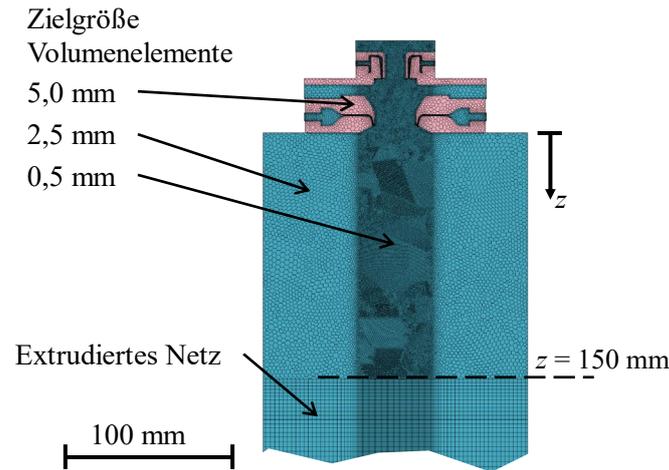


Abbildung 3-12: Oberer Bereich des Teilmodells mit Netzstruktur an der Symmetrieebene.

Für die Simulation des Düsen systems (Festkörper) wurden als Materialparameter für die spezifische Wärmekapazität ein Wert von $480 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ und für die Wärmeleitfähigkeit ein Wert $15,1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ verwendet, welche in einem typischen Bereich für Edelstähle bei Raumtemperatur liegen. [135]

Verwendete Berechnungsmethoden

Für die Berechnung des Strömungsverhaltens sowie des Verbrennungsvorgangs wurden verschiedene Berechnungsmodelle verwendet, welche im nachfolgenden umrissen werden. Detailliertere Informationen dazu sind dem softwareinternen Handbuch von StarCCM+[®] entnommen [134]. Für die Modellierung der Verbrennung wurde das in StarCCM+[®] integrierte „Complex Chemistry model“ in Kombination mit dem „Reacting species transport“-Modell verwendet. Das grundlegende Vorgehen bei der Modellierung ist die Berechnung der Reaktionskonstante K für jede jeweilige Reaktion der verschiedenen Gasspezies nach dem Ansatz von Arrhenius:

$$K = A_{\text{kin}} T^{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right) \quad (3-5)$$

Die Parameter A_{kin} , β und E_a sind reaktionsspezifische Werte. Auf Basis dessen werden für jede Iteration die Nettoreaktionen aller beteiligten Spezies berechnet, woraus letztendlich der Quellterm ω_i der Spezies i ermittelt werden kann. Durch das „Reacting species transport“-Modell wird bei der Berechnung die Bewegung aller Spezies mittels Diffusion und Konvektion berücksichtigt, um so den Fortlauf der Verbrennungsreaktionen abbilden zu können. Diese werden durch das „Complex chemistry“-Modell für jede Spezies berechnet, um so jeweils folgende Transportgleichung pro Spezies i zu erhalten:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho X_i + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j X_i + F_{k,j}) = \omega_i \quad (3-6)$$

Der Term $F_{k,j}$ stellt die Diffusionskomponente der Spezies dar. Ebenso wird die freigesetzte bzw. verbrauchte Energie in der entsprechenden Zelle ermittelt. Für weiterführende Informationen sei hierbei auf das Software-Handbuch [134] verwiesen.

Als Datenbasis für die Berechnung der Reaktionsrate nach Gleichung (3-5) für das Verbrennungsmodell wurde die an der University of California in San Diego erstellte

Datenbank „Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications“ verwendet [76]. Diese besteht, neben einer Hauptdatenbank („Complete San Diego Mechanism“) mit verschiedenen Spezies und Reaktionen, aus verschiedenen Erweiterungen für unterschiedliche, spezielle Anwendungen. Für die hier durchgeführten Simulationen wurde neben der Hauptdatenbank (Versionen: CK_2016-12-14, THERM_2016-08-15) auch die Erweiterung für Stickstoffreaktionen eingebunden (Version: CK_2018-07-23). Insgesamt ergeben sich daraus 68 Spezies und 311 Reaktionen.

Zur Berechnung der benötigten Gaseigenschaften sind in den verwendeten Datenbanken bereits integrierte Materialparameter vorhanden, jedoch weisen einige keine Temperaturabhängigkeit auf. Dies trifft insbesondere auf die Gasviskosität zu. Zur Integration einer temperaturabhängigen Gasviskosität wurde das Modell nach Sutherland zur Berechnung der Gasviskositäten η_g in Abhängigkeit der Temperatur T verwendet, welches sich durch folgende Gleichung beschreiben lässt: [136]

$$\eta_g = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,5} \frac{S + T_0}{S + T} \quad (3-7)$$

η_0 entspricht der Referenzviskosität bei der Referenztemperatur T_0 , S der gasabhängigen Sutherland-Konstanten. Anzumerken ist hier, dass das Modell nach Sutherland streng genommen nur für Reingase gilt, ausgenommen Luft [136]. Auch liegen lediglich für eine geringe Anzahl der beteiligten Spezies (O_2 , N_2 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O , NO , CH_4) entsprechende Werte der Sutherland-Konstanten vor. Da diese jedoch den größten Anteil der Gaszusammensetzung ausmachen und die mittlere Viskosität massengewichtet wird, wird dies als eine vertretbare Vereinfachung eingestuft. Die entsprechenden Parameter für die jeweiligen Gaskomponenten befinden sich in Anhang C. Die in der Tabelle angegebenen Daten sind bis maximal 1730 °C definiert. Aufgrund der eingeschränkten Datenlage werden diese dennoch im Rahmen der Simulation verwendet.

Ein weiterer Faktor ist die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase λ_g selbst, welche ebenfalls temperaturabhängig ist. Für die Anpassung zu einer temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit der Gasphase wurde die Berechnung einer Methanverbrennung nach Bolot et al. [80] als Basis verwendet. Da sich die Werte im relevanten Bereich bis 3000 K nahezu linear verhalten, wurden diese mit folgender Gleichung angenähert:

$$\lambda_g = 0,0001 \frac{W}{m \cdot K^2} T_g \quad (3-8)$$

Im Rahmen der Simulationen wurde die Wärmestrahlung der Flamme nicht mitberücksichtigt. Einerseits befindet sich die zu erhitzende Glasschmelze direkt im heißesten Bereich der Flamme, was die Vereinfachung nahelegt, dass der Hauptteil der Wärmeübertragung mittels Konvektion stattfindet. Andererseits werden die heißen Gase als optisch dünn betrachtet, weshalb deren Strahlungen in den prozesstechnisch ähnlichen Flammgespritzprozessen für die Temperaturberechnung von Partikeln häufig vernachlässigt werden [73]. Allerdings wurde die Oberflächenabstrahlung der Düsenbauteile berücksichtigt. Dies wurde durch das „Surface-to-Surface“-Modell realisiert, welches den thermischen Energieaustausch zwischen Oberflächen bzw. der unendlich entfernten Umgebung berechnet. Es wurde dabei von einer diffusen Abstrahlung mit einem Emissionskoeffizienten von $\varepsilon = 0,6$ [130] ausgegangen.

Zur Berechnung der Strömungen wurden, von einer stationären, turbulenten Strömung ausgehend, die Reynolds-Average Navier-Stokes Gleichungen (RANS-Gleichungen) verwendet. Als Turbulenzmodell wurde das Standard κ - ϵ -Turbulenzmodell verwendet. Zur Berechnung der Gasdichte wurde das Idealgasgesetz angewendet. [134] Als Gleichungslöser für das Strömungsfeld wurde ein Segregated solver verwendet, welcher die Erhaltungsgleichungen für Masse und Impuls der Gasphase sequenziell löst. Dieser ist für die durchgeführten Simulationen kein optimaler Lösungsansatz [134]. Da jedoch die zu präferierende Variante eines Coupled solvers bei den Simulationen aufgrund beschränkter Rechenkapazität nicht durchgeführt werden konnte, musste auf die Variante des Segregated solvers zurückgegriffen werden.

3.6.2 Berechnung der Tropfeneigenschaften im Simulationsmodell

Die Berechnungen des Tropfenverhaltens wurden im Gesamtmodell durchgeführt, um den zeitlichen Temperaturverlauf einzelner Tropfen in Abhängigkeit der Prozessparameter zu analysieren. Als Simulationsmodell wurde dazu das Lagrangian Multiphase-Modell verwendet. Dabei wird das Bewegungs- und Temperaturverhalten von Partikeln, hier Tropfen, in einer kontinuierlichen Umgebung, hier der Gasphase, modelliert [134]. Die Bewegung der Tropfen wurde analog zu den Gleichungen (2-23) bis (2-29) in Abschnitt 2.3.1 berechnet.

Bei der Berechnung der Tropfentemperatur wurde von einem konzentrierten Element ausgegangen, welches die interne Wärmeleitung sowie Änderungen der Masse und Dichte durch Verdampfungs- oder Zersetzungsreaktionen nicht berücksichtigt. Die Tropfentemperatur wurde analog zu den Gleichungen (2-30) bis (2-36) in Abschnitt 2.3.2 berechnet. Zur Berücksichtigung der thermischen Abstrahlung der Tropfen wurde ein auf die jeweilige Partikelgröße angepasster temperaturabhängiger Energiestrom implementiert. Dessen Abstrahlungsleistung wurde gemäß dem Stefan-Boltzmann-Gesetz aus Gleichung (2-35) berechnet, wobei als Emissionsfaktor ϵ ein Wert von 0,9 angenommen wurde.

Als Startkriterium bei der Tropfenmodellierung wurde vor allem der Einfluss der Tropfengröße in Kombination mit den verschiedenen Gasparametern untersucht. Als weiterer Punkt wurde der Fall einer Streuung durch den Zerstäubungsprozess betrachtet. Dazu wurden verschiedene Eintrittswinkel der Tropfen in die Simulation vorgegeben. Der angegebene Streuwinkel entspricht dem Öffnungswinkel des Streukegels. Als primäre Vergleichskriterien des Temperaturverhaltens der Tropfen wurde einerseits die maximal erreichte Temperatur und andererseits die Gesamtzeit betrachtet, bei welcher die Tropfen eine Temperatur oberhalb der im Rahmen der Untersuchungen aus Abschnitt 3.5.3 ermittelten Zersetzungstemperatur des Blähmittels besitzen.

Auf Basis der berechneten Temperaturverläufe wurde anschließend abgeschätzt, wie sich die Tropfentemperatur auf das Gasbildungsverhalten auswirkt. Dazu wurde über den abgeleiteten Zusammenhang zur Berechnung des temperatur- und zeitabhängigen Sulfatgehalts nach Abschnitt 3.5.3 ein qualitativer Vergleich der Gasbildung in Abhängigkeit der Tropfengröße durchgeführt. Zur Umsetzung wurde für jeden von der Simulationssoftware berechneten diskreten Zeitschritt i der Dauer Δt_i auf Basis der daraus berechneten Tropfentemperatur T_i die Verringerung des Sulfatanteils berechnet. Der berechnete Wert $[\text{SO}_3]_{i+1}$ wurde

anschließend als neuer Ausgangswert $[\text{SO}_3]_i$ für die Berechnung des nächsten Zeitschrittes verwendet:

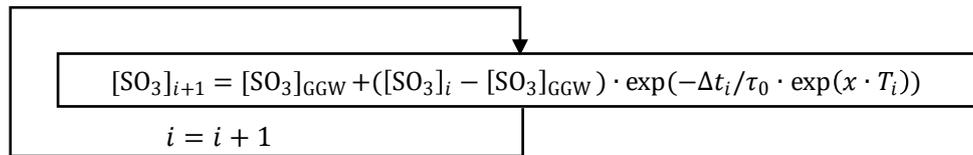


Abbildung 3-13: Berechnungsschema für den zeit- und temperaturabhängigen Sulfatgehalt der Schmelztropfen.

3.7 Berechnung der Schmelztemperatur am Zerstäubungspunkt

Für die Berechnungen der Schmelztemperatur zum Zeitpunkt der Zerstäubung wurde die Annahme eines festen Zerstäubungspunktes am Geschwindigkeitsmaximum der Gasströmung gemäß der Simulationen nach Abschnitt 3.6.1 getroffen, um einen finalen Temperaturwert für die Zerstäubung zu erhalten. Zur Berechnung wurde der Schmelzstrahl vom Schmelzauslass bis zur Zerstäubung in diskrete Elemente mit einer Kantenlänge von $l = 5 \text{ mm}$ unterteilt. Bei jedem dieser Elemente wurde auf Basis der simulierten Gaseigenschaften die übertragene Wärmeleistung \dot{Q}_{konv} über die Zylindermantelfläche M_{Zyl} bei der Temperaturdifferenz zwischen Glas- und Gastemperatur T_l und T_g wie folgt ermittelt:

$$\dot{Q}_{\text{konv}} = \alpha M_{\text{Zyl}} (T_l - T_g) \quad (3-9)$$

Der Wärmeübertragungskoeffizient α lässt sich nach Gleichung (2-32) ermitteln. Für die Berechnung der Nußelt-Zahl wurde das beschriebene Vorgehen von Böckh und Wetzel [137] für den Fall eines längs angeströmten Zylinders verwendet. Die charakteristische Länge bezieht sich auf die Zylinderlänge (hier $L = l = 5 \text{ mm}$). Die entsprechenden Gleichungen befinden sich in Anhang D.

Der Energieverlust der Schmelze durch Strahlungsleistung \dot{Q}_{Str} wird durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz gemäß Gleichung (2-35) unter Vernachlässigung von T_u beschrieben. Als Emissionskoeffizient wurde auf Basis von Literaturangaben [138] ein konstanter Wert von $\varepsilon = 0,9$ angenommen, da für Temperaturen oberhalb von 530 °C keine Werte für vergleichbare Gläser gefunden werden konnten. Zusammen mit \dot{Q}_{konv} wird daraus die Nettowärmeleistung \dot{Q}_{Netto} berechnet:

$$\dot{Q}_{\text{Str}} = \varepsilon \sigma_S M_{\text{Zyl}} T_l^4 \quad (3-10)$$

$$\dot{Q}_{\text{Netto}} = \dot{Q}_{\text{konv}} - \dot{Q}_{\text{Str}} \quad (3-11)$$

Aus der Fließgeschwindigkeit u_l , berechnet aus Massenstrom \dot{m}_l und Strahldurchmesser D_l , sowie der Länge der diskreten Elemente l , ergibt sich eine angenäherte Verweilzeit der Schmelze in dieser Position, durch welche der Nettowärmestrom \dot{Q}_{Netto} berechnet werden kann. Mit der Wärmekapazität und der zugehörigen Masse des Glases berechnet sich anschließend eine Temperaturerhöhung von $T_{l,i}$ nach $T_{l,i+1}$. $T_{l,i+1}$ wird als Ausgangspunkt für den nächsten Berechnungsschritt an der darunterliegenden Position verwendet (siehe Abbildung 3-14). Als Starttemperatur der Schmelze $T_{l,0}$ wurden die experimentell bestimmten

Werte gemäß Abschnitt 3.5.4 verwendet. Die benötigten Massenströme sowie Strahldurchmesser D_1 wurden ebenso experimentell über die Probenmassen bzw. durch Bildaufnahmen bestimmt (vgl. Abschnitt 3.5.4 und 3.5.5). Ein Fließschema des Berechnungsprozesses sowie weiterführende Informationen zum Vorgehen befinden sich in Anhang D.

Die verwendeten Gasparameter (Temperatur, Geschwindigkeit, Dichte, Viskosität, Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit) wurden aus Abschnitt 3.6.1 ermittelt. Dabei wurden für jedes diskrete Element i für die jeweilige Position die Mittelwerte der Parameter in radialer Richtung entlang der Schnittebene aus Abbildung 3-10 bis zu einem Abstand von 5 mm berechnet (schematisch in Abbildung 3-14 a) dargestellt). Weitere Vereinfachungen gehen von einem konstanten Strahldurchmesser der Schmelze D_1 sowie einer radial unendlichen Wärmeleitung innerhalb des diskreten Elements und somit einer homogenen Temperatur in der Schmelze pro Berechnungsschritt aus.

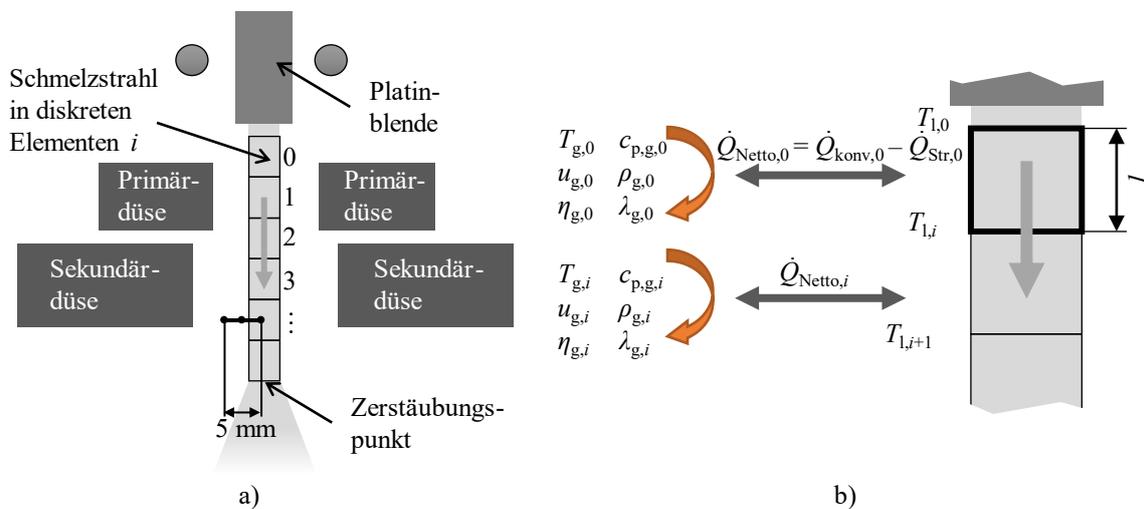


Abbildung 3-14: Veranschaulichung der Vorgehensweise zur Abschätzung der Schmelztemperatur am Zerstäubungspunkt a) Übersichtsskizze b) Detailskizze diskreter Elemente.

3.8 Berechnung der Prozesskennzahlen und Anpassung empirischer Korrelationen

Zur Berechnung verschiedener Prozesskennzahlen (We_g , Re_l , Oh , GMR) wurden die notwendigen Prozessparameter im angenommenen Zerstäubungspunkt gemäß Abschnitt 3.7 berechnet. Die temperaturabhängige Viskosität der Schmelze wurde durch die experimentell ermittelte Viskositätskurve in Abhängigkeit der in Abschnitt 3.7 ermittelten Temperatur berechnet. Oberflächenspannung und Dichte der Schmelze wurden durch die theoretischen Berechnungen mittels SciGlass[®] für die entsprechenden Temperaturen bestimmt. Die mittels Simulation gewonnenen Prozessparameter (u_g , η_g , ρ_g , λ_g , $c_{p,g}$) wurden analog dem Verfahren nach Abschnitt 3.7 ermittelt. Zur Berücksichtigung möglicher Abweichungen der simulierten Werte wurde jeweils ein fester Faktor von $\pm 10\%$ rel verwendet.

Für die Anwendung der Gleichungen nach Tabelle 2-1 in Abschnitt 2.2.2 auf den untersuchten Prozess wurden die jeweiligen empirischen Koeffizienten durch einen iterativen Ansatz mittels nichtlinearer Regression ermittelt, da allgemein keine linearen Abhängigkeiten sowie mehrere Koeffizienten vorliegen [139]. Dazu wurde das von Excel (Microsoft Corporation, Redmond, Washington, USA) mitgelieferte Solver-Tool mit dem sogenannten

„GRG-nichtlinear“-Solver (Generalized reduced gradient) verwendet, welcher für kontinuierliche nichtlineare Optimierungsprobleme geeignet ist [140,141]. Der Algorithmus passt die vorgegebenen Parameter in jedem Iterationsschritt n so an, dass ein definierter Zielwert minimiert wird. In diesem Fall handelt es sich bei diesem Zielwert um die Summe der quadrierten Abweichungen der berechneten $D_{50,3,Korr,i}$ zu den gemessenen $D_{50,3,Mess,i}$ aller Versuche z (Residuenquadratsumme, SQR), welche sich wie folgt darstellen lässt [142]:

$$\min_{n \rightarrow \infty} SQR = \sum_{i=1}^z (D_{50,3,Korr,i,n} - D_{50,3,Mess,i})^2 \quad (3-12)$$

Der SQR -Wert wird ebenso als Vergleichskriterium der Güte für die verschiedenen Korrelationen verwendet. Da für den verwendeten Algorithmus die Angabe von Startwerten der anzupassenden Parameter notwendig ist, wurden diese zuvor manuell ermittelt. Als Solver-einstellungen wurden die Standardwerte von Excel mit einem Konvergenzkriterium von 0,00001 verwendet. Für weiterführende Informationen zu dem verwendeten Solver-Tool sei auf entsprechende Literaturangaben verwiesen [140,143].

Im Zusammenhang zur Anpassung der Korrelationen an die Versuchsergebnisse ist jedoch stets die Anzahl der freien Parameter zu berücksichtigen, da diese Auswirkungen auf die Qualität der Regression haben können. Durch mehrere, empirische Parameter lassen sich, je nach Art dieser (Vorfaktor, Exponent, etc.), die zu untersuchenden Modelle prinzipiell besser an die zugehörigen Daten anpassen. Jedoch kann es durch die zusätzlichen Parameter zu einer Überanpassung der Daten kommen. Da der Algorithmus zur Optimierung der Korrelationen anstrebt, die bereitgestellten Messdaten an das vorgegebene Modell anzupassen, werden auch Abweichungen und Ausreißer mitberücksichtigt. Stehen dazu zahlreiche freie Parameter zur Verfügung, kann die gegebene Datenlage zwar gut abgebildet werden, jedoch ist das Modell für Vorhersagen gegebenenfalls ungeeigneter, da Abweichungen stärker berücksichtigt werden [144,145]. Auch sind Fitting-Algorithmen mit mehreren zu optimierenden Parametern und der Vorgabe von Startwerten fehleranfälliger für Optimierungsprobleme. So wird das Risiko erhöht, lokale Minima fälschlicherweise als ein globales Minimum zu interpretieren [141].

Zur Berechnung der Abweichungen Δy der berechneten Werte wurde sowohl bei den Prozesskennzahlen als auch den empirischen Korrelationen eine Gaußsche Fehlerfortpflanzungen mit den Abweichungen Δi der Parameter i von Funktion f nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$\Delta y = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f}{\partial i} \Delta i \right)^2} \quad (3-13)$$

4. Ergebnisse

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Berechnungen, Experimente und Simulationen vorgestellt. Dazu werden die Ergebnisse zur Erarbeitung eines Modellglases für den entwickelten Prozess in Abschnitt 4.1 aufgezeigt. In Abschnitt 4.2 werden die experimentellen Ergebnisse zum Zerstäubungsverhalten und in Abschnitt 4.3 zur Ausbildung von Mikrohohlglaskugeln vorgestellt. Die verschiedenen Simulationsergebnisse befinden sich in Abschnitt 4.4. Abschließend werden die Ergebnisse zu den Anpassungen und Berechnungen der empirischen Korrelationen in Abschnitt 4.5 beschrieben.

4.1 Entwicklung des Modellglases

Für die Entwicklung des Modellglases werden zuerst die Berechnungen der Glaseigenschaften sowie die experimentellen Ergebnisse zur Sulfatlöslichkeit, Viskosität und dem Gasbildungsverhalten vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse zur Überprüfung der Blähfähigkeit des Modellglases aus der Pulverform aufgezeigt.

4.1.1 Berechnung und Untersuchung der Gläser

Berechnung der Glaseigenschaften

Für die Entwicklung einer Glaszusammensetzung für eine niederviskose Glasschmelze wurde der Boroxid- sowie der Alkali-Oxidanteil (Na_2O und K_2O) in Simulationsrechnungen variiert. Weitere Bestandteile der Glaszusammensetzung sind CaO (5 Gew.-%), ZnO (2,5 Gew.-%) und Al_2O_3 (2,5 Gew.-%).

Abbildung 4-1 zeigt die Ergebnisse der Variation des Boranteils in Abhängigkeit der Temperatur. Der Anteil an Alkali-Oxiden ist auf einen Wert von 20 Gew.-% fixiert ($\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 50:50$).

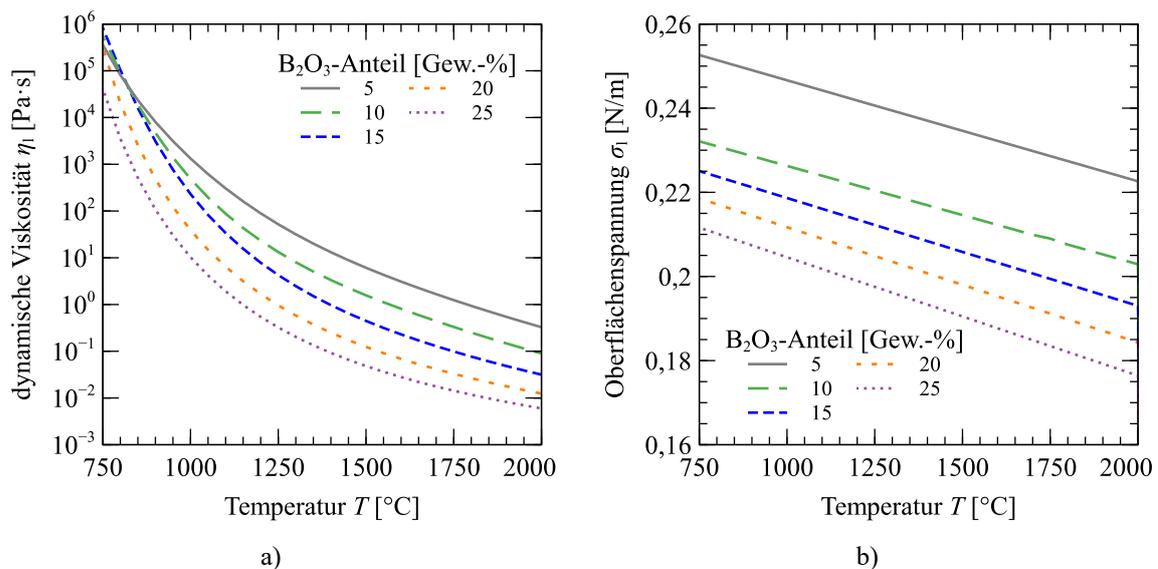


Abbildung 4-1: mit SciGlass[®] berechnete Eigenschaften der Glasschmelze in Abhängigkeit des B_2O_3 -Anteils (substituiert SiO_2 , massebezogen) a) dynamische Viskosität b) Oberflächenspannung.

Eine Erhöhung des Boroxid-Anteils, welcher den Anteil an Siliziumdioxid entsprechend substituiert, führt dabei zu einer merklichen Reduzierung der Viskosität (siehe Abbildung 4-1 a)). So sinkt beispielsweise die Viskosität bei einem B_2O_3 -Anteil von 5 Gew.-% bei einer Temperatur von 1500 °C von $6,11\text{ Pa}\cdot\text{s}$ auf $0,05\text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei einem B_2O_3 -Anteil von 25 Gew.-%. Die berechnete Oberflächenspannung in Abbildung 4-1 b) zeigt eine Reduzierung mit zunehmendem B_2O_3 -Anteil. So sinkt hier bei einer Temperatur von 1500 °C die Oberflächenspannung von $0,234\text{ N/m}$ auf einen Wert von $0,191\text{ N/m}$. Die verschiedenen Werte der Oberflächenspannungen zeigen mit steigender Temperatur ein linear sinkendes Verhalten, wobei sich ein nahezu paralleler Verlauf zwischen den Datenreihen der verschiedenen Borgehalte erkennen lässt.

Bei der Variation des Alkalien-Anteils, dargestellt in Abbildung 4-2, wurde dieser in einem Bereich von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% erhöht. Der Anteil an B_2O_3 wurde auf einen Wert von 25 Gew.-% fixiert, sodass die Alkalien Silizium substituieren. Der Gehalt an Natriumoxid und Kaliumoxid wurde zu jeweils gleichen Gewichtsanteilen erhöht.

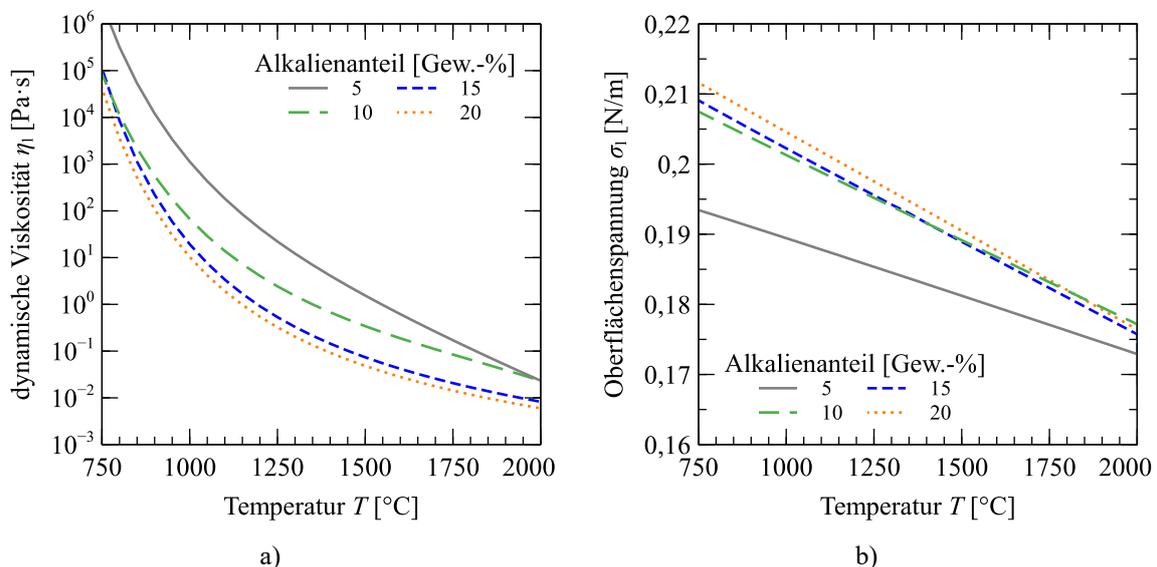


Abbildung 4-2: mit SciGlass[®] berechnete Eigenschaften der Glasschmelze in Abhängigkeit des Anteils an Alkalioxiden (substituiert SiO_2 , $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 50:50$, massebezogen) a) dynamische Viskosität b) Oberflächenspannung.

Abbildung 4-2 a) zeigt mit zunehmendem Anteil an Alkali-Oxiden eine Reduzierung der Viskosität. Diese verringert sich von $1,54\text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei 1500 °C auf $0,05\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Die Datenreihe mit 20 Gew.-% Alkalien entspricht dem Verlauf aus Abbildung 4-1 a) mit 25 Gew.-% B_2O_3 . Bei der Erhöhung von 15 Gew.-% auf 20 Gew.-% zeigt sich allerdings nur noch eine geringfügige Reduzierung der Viskosität. Anzumerken ist auch der Viskositätsverlauf mit einem Anteil von 5 Gew.-%, welcher im Vergleich zu den anderen Verläufen mit zunehmender Temperatur stärker sinkt und den Verlauf mit 10 Gew.-% Alkalioxid-Anteil bei 2000 °C schneidet.

Abbildung 4-2 b) zeigt mit Zunahme der Alkali-Oxide insgesamt einen Anstieg der Oberflächenspannung, welche jedoch in allen Fällen mit zunehmender Temperatur linear abfällt. Die größten Unterschiede sind bei der Erhöhung von 5 Gew.-% auf 10 Gew.-% zu verzeichnen. Danach sind die Effekte nur noch gering, bzw. überschneiden sich die Werte im betrachteten Bereich teilweise.

Auf Basis der Berechnungen von Viskosität und Oberflächenspannung sowie den angegebenen Bereichen von Glaszusammensetzungen für MHGK aus der Literatur (Abschnitt 2.1) wurde folgende Glaszusammensetzung für das Modellglas verwendet:

Tabelle 4-1: Zusammensetzung des verwendeten Modellglases.

Oxid	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃
Anteil [Gew.-%]	45	25	10	10	5	2,5	2,5

Bestimmung des Blähmittelanteils

Zur Bestimmung eines geeigneten Blähmittelgehalts (Na₂SO₄) wurde dessen Anteil in Laborschmelzen variiert und optisch auf die Bildung von erstarrten Salzschnmelzphasen untersucht (Abbildung 4-3). Bei einem rechnerischen Anteil an 1,0 Gew.-% SO₃ wurde keine Phasenbildung festgestellt (Abbildung 4-3 a)). Ab einem Anteil von 1,5 Gew.-% SO₃ zeigen sich erste separate Phasen, was bei 2 Gew.-% SO₃ noch deutlicher hervortritt (vgl. Abbildung 4-3 b) und c)).

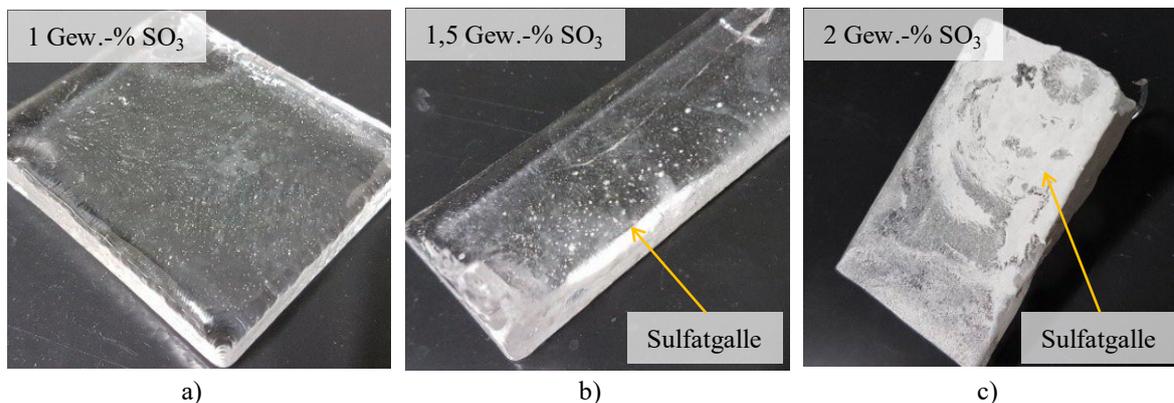


Abbildung 4-3: Laborschmelzen des Modellglases bei 1200 °C bei einer Haltezeit von 60 min mit verschiedenen theoretischen SO₃-Anteilen.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ablagerungen und dadurch der Sicherstellung, dass es sich um Sulfatsalze handelt, wurden EDX-Messungen durchgeführt (Abbildung 4-4). Es zeigt sich ein deutlich höherer Schwefelgehalt in der Ablagerung im Vergleich zu Referenzmessungen an der Glasoberfläche. So wurde bei den Ablagerungen für den Versuch mit 1,5 Gew.-% SO₃ ein Schwefelgehalt von $23,22 \pm 6,90$ Gew.-% bzw. $22,98 \pm 9,54$ Gew.-% bei 2,0 Gew.-% SO₃ gemessen. Vergleichsmessungen an der Glasoberfläche der jeweiligen Proben ergaben Schwefelanteile von $0,52 \pm 0,18$ Gew.-% bzw. $1,17 \pm 0,94$ Gew.-%. Die Messung der Probe mit 1,0 Gew.-% SO₃ ergab einen Schwefelanteil von $0,60 \pm 0,14$ Gew.-%. Die vollständigen Ergebnisse der EDX-Messungen sind in Anhang E aufgeführt.

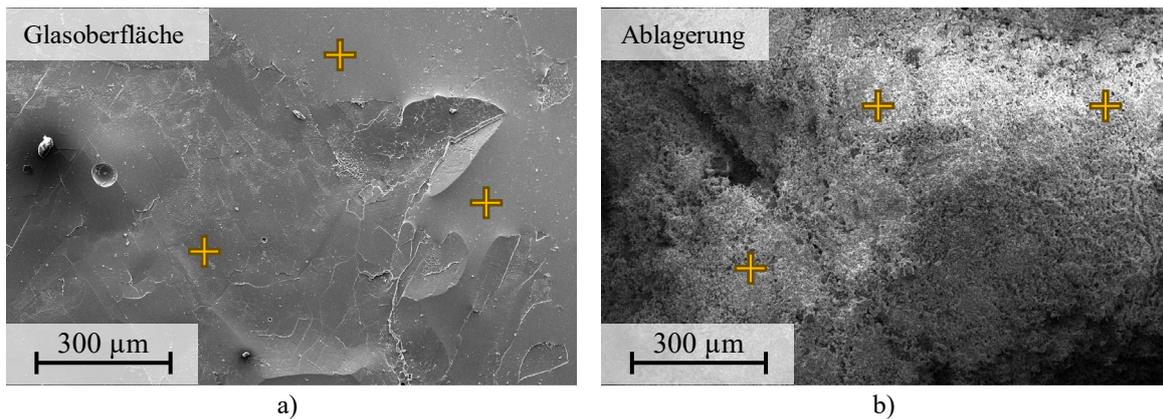


Abbildung 4-4: REM-Aufnahmen der mittels EDX untersuchten Oberflächen mit markierten Messpunkten der EDX-Analyse der Probe mit 1,5 Gew.-% SO_3 a) Oberfläche Glas b) Oberfläche Ablagerung.

4.1.2 Untersuchung des Schmelzeigenschaften am Versuchsstand

Mit der in Tabelle 4-1 festgelegten Glaszusammensetzung und einem SO_3 -Anteil von 1 Gew.-% wurden in der Technikums-Anlage Schmelzversuche gemäß Abschnitt 3.4.1 durchgeführt. Für alle durchgeführten Schmelzversuche der unterschiedlichen Temperaturniveaus konnte das Gemenge vollständig aufgeschmolzen werden. Die Temperaturen im Schmelzbereich befinden sich, abhängig von der vorgegebenen Ofentemperatur (T_{Ofen}), in einem Bereich von 1175 °C bis 1300 °C (siehe Abbildung 4-5). Die gemessenen Auslasstemperaturen unterhalb der Platinblende befinden sich in einem Bereich von 1180 °C bis 1280 °C.

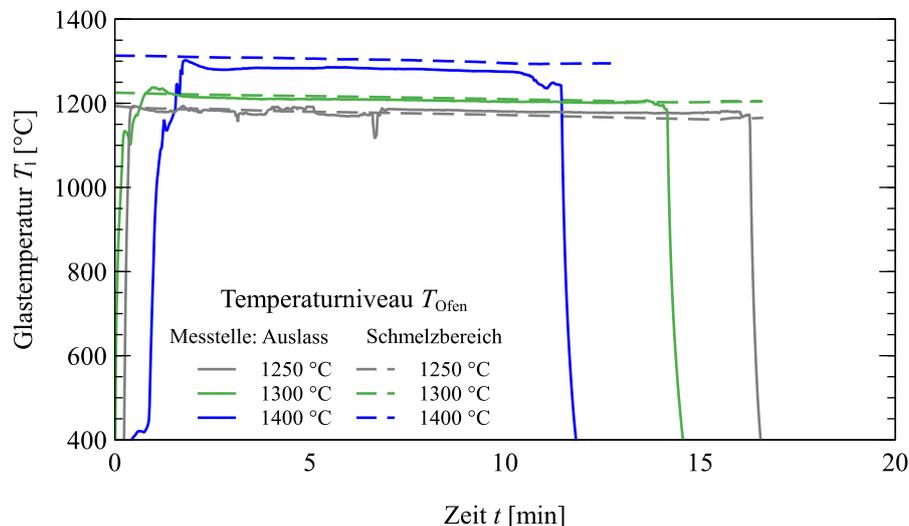


Abbildung 4-5: Temperaturmessung der Glasschmelze am Auslass und im Schmelzbereich während Auslassversuchen in Abhängigkeit der Schmelzkurve.

Im Laufe eines Versuches ist sowohl im Schmelzbereich als auch am Auslass ein leichtes Absinken der gemessenen Temperaturen zu verzeichnen. Die Änderung im Schmelzbereich während des Auslaufversuchs hat eine Spanne von maximal 30 K ($T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C) und die der Auslasstemperatur etwa 15 K ($T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C). Für die weiteren Berechnungen der Glasstemperaturen in den nachfolgenden Kapiteln wurden folgende mittlere Temperaturwerte der jeweiligen Temperaturniveaus verwendet:

Tabelle 4-2: Verwendete mittlere Auslasstemperaturen der Glasschmelze.

Temperaturniveau T_{Ofen}	1250 °C	1300 °C	1400 °C
Auslasstemperatur [°C]	1183	1208	1280

Für alle untersuchten Temperaturniveaus der Schmelze wurden in den Auslaufversuchen Glasproben zur Analyse deren Zusammensetzungen genommen. Die RFA-Ergebnisse sowie die mittels ICP-OES bestimmten Borgehalte der Glasproben sind in Tabelle 4-3 aufgeführt. Bei $T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C weist der B_2O_3 -Anteil im Vergleich zu den anderen beiden Messungen mit 26,25 Gew.-% einen um etwa 3,5 Prozentpunkte höheren Wert auf. Der SiO_2 -Anteil ist dagegen bei $T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C um 3,0 bzw. 4,7 Prozentpunkte niedriger. Der SO_3 -Anteil zeigt eine geringe Abnahme bei $T_{\text{Ofen}} = 1400$ °C und sinkt auf 0,91 Gew.-%. Der Anteil der Alkalien (Na_2O , K_2O und CaO) reduziert sich mit zunehmender Ofentemperatur leicht, wobei der Verlust unter einem Prozentpunkt bleibt.

Tabelle 4-3: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenz-Analyse für Proben des Versuchsstands bei unterschiedlichen Temperaturniveaus mit fixiertem B_2O_3 -Wert. RFA-Messungen durch drei Proben gemittelt.

Oxid	Anteil [Gew.-%]		
	$T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C	$T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C	$T_{\text{Ofen}} = 1400$ °C
B_2O_3	26,25 ± 0,53 (fixiert)	22,80 ± 0,46 (fixiert)	22,52 ± 0,45 (fixiert)
Na_2O	10,95 ± 0,77	10,66 ± 0,23	10,14 ± 0,15
Al_2O_3	2,51 ± 0,07	2,70 ± 0,01	2,78 ± 0,06
SiO_2	42,31 ± 2,00	45,32 ± 0,49	46,95 ± 0,40
SO_3	1,08 ± 0,13	1,06 ± 0,04	0,91 ± 0,05
K_2O	9,69 ± 0,43	10,17 ± 0,15	9,66 ± 0,26
CaO	4,99 ± 0,60	4,93 ± 0,18	4,69 ± 0,17
ZnO	2,23 ± 0,14	2,36 ± 0,03	2,34 ± 0,07

Aus den gemessenen Zusammensetzungen wurden mit der Software SciGlass® die jeweiligen Viskositätskurven ermittelt (siehe Abbildung 4-6 a)). Die drei berechneten Kurven liegen nahe der Viskositätskurve der theoretisch berechneten Glaszusammensetzung (gestrichelt mit dargestellt). Die berechnete Viskosität der Glaszusammensetzung von $T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C weist insgesamt etwas niedrigere Werte auf, während die beiden anderen Viskositätskurven der höheren Temperaturniveaus leicht über der der theoretischen Zusammensetzung liegen. Zusätzlich ist die Viskositätskurve auf Basis der durchgeführten Rotationsviskosimetrie für Proben bei $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C abgebildet (vgl. Abschnitt 3.5.2). Die bis zu einer Temperatur von 1200 °C gemessene Viskosität wurde mittels der VFT-Gleichung (Gleichung (2-38)) mit den Parametern $A_{\text{VFT}} = -1,438$, $B_{\text{VFT}} = 2137,521$ und $T_{\text{VFT}} = 706,33$ extrapoliert. Die gemessenen und berechneten Werte stimmen bis zu einer Temperatur bis etwa 1000 °C gut mit den durch SciGlass® berechneten Werten überein. Bei höheren Temperaturen lassen sich bei der Messung und Extrapolation allerdings höhere Viskositätswerte feststellen. So liegt

beispielsweise der durch die Rotationsviskosimetrie ermittelte Wert für 1500 °C bei 0,372 Pa·s, wohingegen die theoretischen Werte im Bereich von 0,031 Pa·s bis 0,072 Pa·s liegen.

Bei der Oberflächenspannung ist der Verlauf von $T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C nahezu identisch zu den Werten der theoretischen Zusammensetzung (siehe Abbildung 4-6 b)). Die beiden anderen Temperaturniveaus sind untereinander deckungsgleich und verlaufen parallel zur theoretischen Zusammensetzung mit etwa 0,04 N/m höheren Werten.

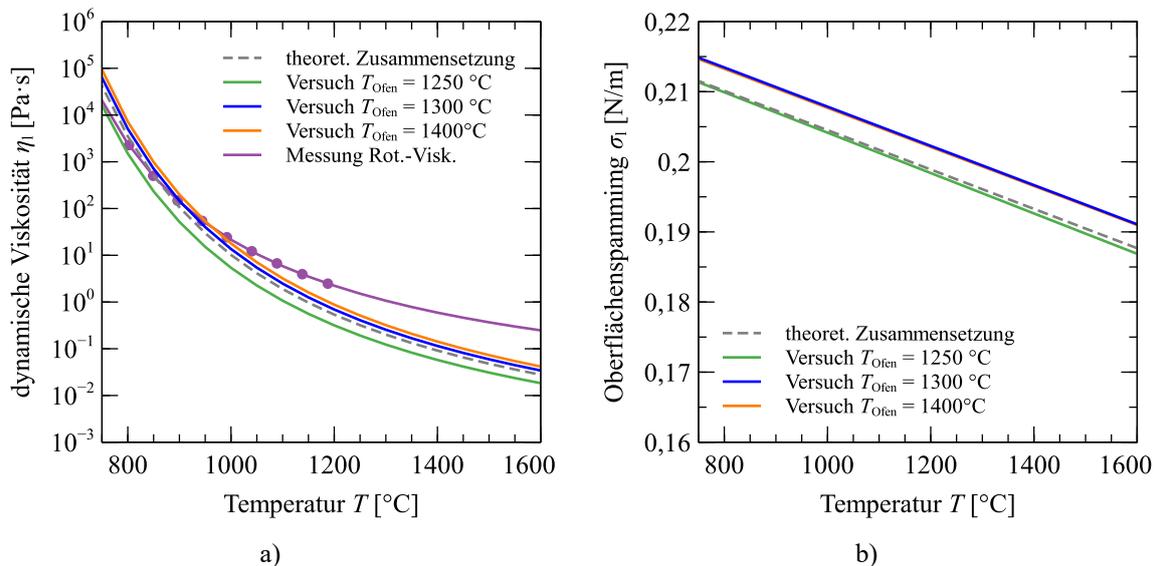


Abbildung 4-6: mit SciGlass® berechnete Eigenschaften der Glasschmelze unterschiedlicher Schmelzkurven am Versuchsstand anhand der Glaszusammensetzung aus Tabelle 4-3 sowie experimentell ermittelte Werte (Punkte) mittels Rotationsviskosimetrie ($T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C) mit a) dynamische Viskosität b) Oberflächenspannung.

Die für weitere Berechnungen benötigte temperaturabhängige Oberflächenspannung $\sigma_l(T_l)$ und die Dichte $\rho_l(T_l)$ der Schmelze weisen nach den Berechnungen von SciGlass® einen nahezu linearen Verlauf auf (Abbildung 4-6 b)). Die berechneten Verläufe für die Dichte befinden sich in Abbildung E-7 im Anhang. Auf Basis dieser Werte sowie durch die experimentell ermittelte Viskositätskurve ergeben sich für die temperaturabhängigen Eigenschaften der verwendeten Glasschmelze folgende Zusammenhänge:

$$\log \eta_l(T_l) = -1,438 + \frac{2137,521}{\left(\frac{T_l}{\text{K}} - 706,33\right)}, \eta \text{ in dPa} \cdot \text{s} \quad (4-1)$$

$$\rho_l(T_l) = -0,2161 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{K}} \cdot T_l + 2661,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (4-2)$$

$$\sigma_l(T_l) = -3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{N}}{\text{m} \cdot \text{K}} \cdot T_l + 0,240 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad (4-3)$$

Für die Wärmekapazität des Glases ergibt sich auf Basis der theoretischen Glaszusammensetzung gemäß Gleichung (2-39) [89] ein Wert von $c_{p,l} = 1457,8$ J/(kg·K).

4.1.3 Gasbildungsverhalten in der Glasschmelze

Die Ergebnisse der STA-Messungen der verwendeten Glaszusammensetzung sowohl mit als auch ohne zusätzlichen SO_3 -Anteil sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Das qualitative Verhalten der DTA-Signale weist für beide untersuchten Heizraten einen ähnlichen Verlauf auf. Bei den Messungen mit zusätzlichem SO_3 -Anteil ist ein merklicher Anstieg des Signals im Bereich ab $1450\text{ }^\circ\text{C}$ für die Messung mit 5 K/min und für 10 K/min bei etwa $1475\text{ }^\circ\text{C}$ erkennbar. Im Vergleich zeigt sich bei den Messungen ohne SO_3 ein kontinuierlicher Abfall des DTA-Signals.

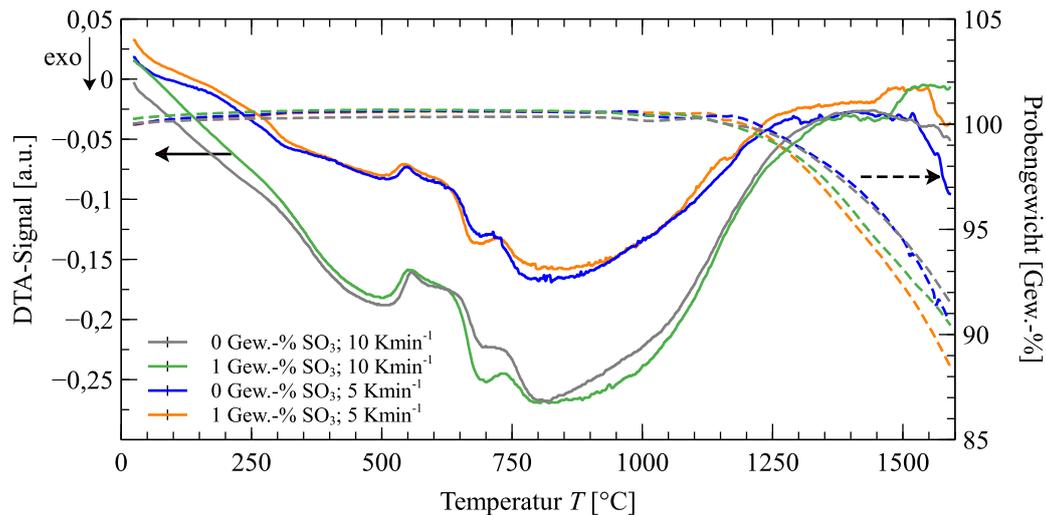


Abbildung 4-7: Ergebnisse der STA-Messungen verschiedener Glasproben mit und ohne zusätzlichem Blähmittel bei unterschiedlichen Heizraten (DTA-Signal durchgezogene Linie, TG-Signal gestrichelte Linie).

Der Verlauf des TG-Signals zeigt ab einer Temperatur von etwa $1100\text{ }^\circ\text{C}$ einen deutlichen Masseverlust. Im weiteren Verlauf zeigt sich eine schnellere Gewichtsabnahme bei den Proben mit zusätzlichem SO_3 -Anteil. Insgesamt stellen sich so bis zum Ende der Messungen Gewichtsverluste von $7,3\text{ }\%$ bis $11,5\text{ }\%$ ein.

Neben der STA-Messung wurde in Laborschmelzen das Ausgasungsverhalten von SO_3 in Abhängigkeit der Temperatur und der Haltezeit untersucht (siehe Abbildung 4-8 a)). Bei der Versuchsreihe mit $1100\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte sich lediglich eine geringfügige Verringerung des SO_3 -Anteils in Abhängigkeit der Haltezeit. Für steigende Temperaturen wurden bereits bei $t = 15\text{ min}$ bzw. $t = 30\text{ min}$ stärker reduzierte SO_3 -Anteile gemessen, welche auch bei längeren Haltezeiten weiter sinken. Während für $t = 15\text{ min}$ bei $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ der SO_3 -Anteil bei etwa $0,95\text{ Gew.-%}$ liegt, ist dieser bei $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ bereits auf unter $0,15\text{ Gew.-%}$ gesunken. Der zeitliche Verlauf der SO_3 -Gehalte bei einem anfänglichen Anteil von 1 Gew.-% SO_3 ($[\text{SO}_3]_0$) sowie der Annahme eines vollständigen Ausgasens im Gleichgewichtszustand ($[\text{SO}_3]_{\text{GGW}} = 0\text{ Gew.-%}$) wurde für die verschiedenen Temperaturen nach Gleichung (2-51) gefittet und mit eingezeichnet. Die sich aus den Gleichungen ergebenden Zeitkonstanten τ sind reziprok als Arrhenius-Darstellung in Abbildung 4-8 b) aufgetragen. Dieser Plot zeigt mit zunehmender Temperatur steigende Werte für $1/\tau$ bzw. entsprechend sinkende Werte für τ .

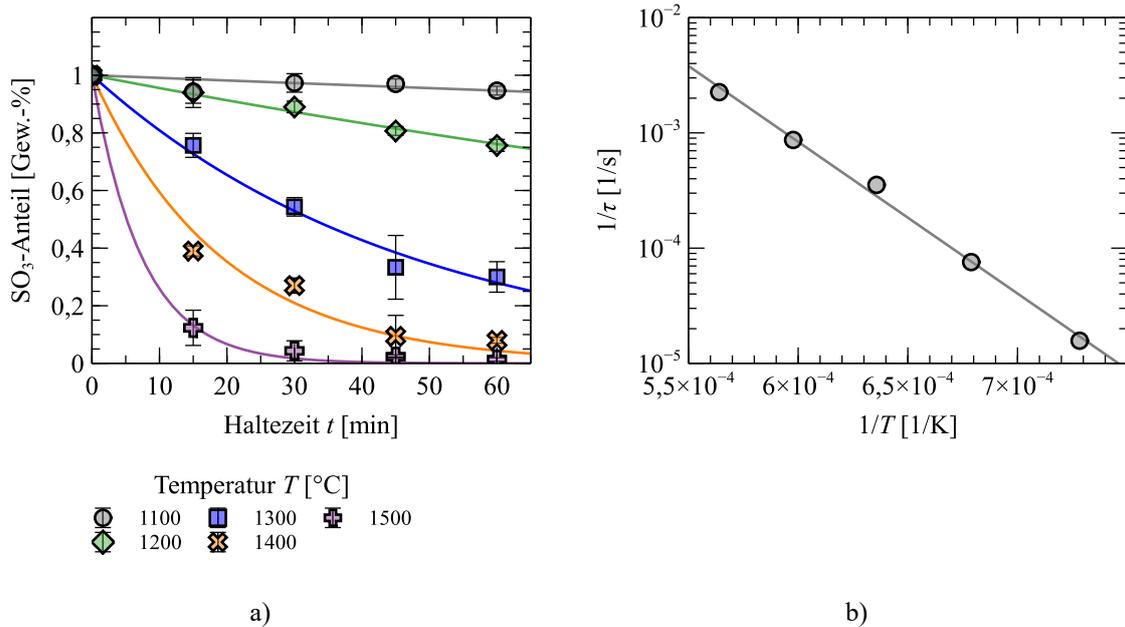


Abbildung 4-8: a) ermittelte SO₃-Anteile in Abhängigkeit der Temperatur T und Haltezeit t mit gefitteten Funktionen, Abweichungen durch drei Versuche pro Messpunkt ermittelt b) Darstellung der temperaturabhängigen Zeitkonstante τ als Arrhenius-Plot.

Nach dem Ansatz in Gleichung (2-52) ergibt sich für die durchgeführten Versuche daraus ein zeit- und temperaturabhängiger SO₃-Gehalt gemäß:

$$[\text{SO}_3](t, T) = \exp\left(-t \cdot \frac{5 \cdot 10^{-13}}{\text{s}} \cdot \exp\left(\frac{0,0126}{\text{K}} \cdot T\right)\right) \quad (4-4)$$

4.1.4 Überprüfung der Blähfähigkeit des Modellglases

Bei den Vorversuchen am Pulverteststand nach Abschnitt 3.2 wurden die gebildeten MHGK als Schwimmfraktion aus dem Quenchsumpf extrahiert (Abbildung 4-9 a)). Abbildung 4-9 b) zeigt einen Referenzversuch gleicher Glaszusammensetzung ohne Blähmittel.

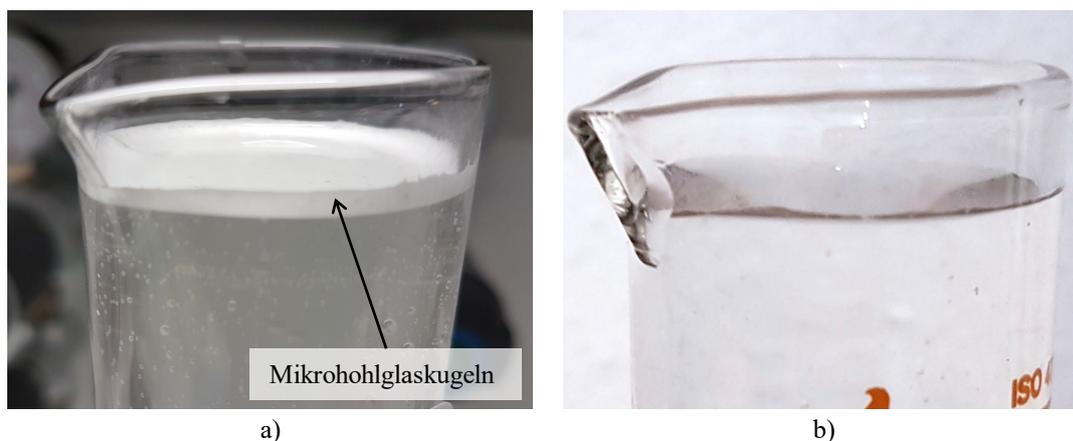


Abbildung 4-9: Vergleich des gebildeten Schwimmgutes aus Pulverversuchen a) mit Blähmittel b) Referenzversuch ohne Blähmittel.

Eine Analyse der gebildeten Partikel der Schwimmfraktion zeigt, dass es sich um Mikrohohlglaskugeln handelt (siehe Abbildung 4-10 a)). Die aus der Aufnahme in Abbildung 4-10 a) ermittelte Größenverteilung beläuft sich vorwiegend in einem Bereich von 5 μm bis zu 70 μm , wobei sich der größte Teil im Bereich von 20 μm bis 45 μm befindet (siehe Abbildung 4-10 b)). Der Median liegt bei etwa 30 μm . Bei der Betrachtung der Wandstärken zeigte sich, dass sich die Wandstärken vorwiegend in einem Bereich von 0,1 μm bis etwa 1 μm befinden (siehe Abbildung 4-10 c)).

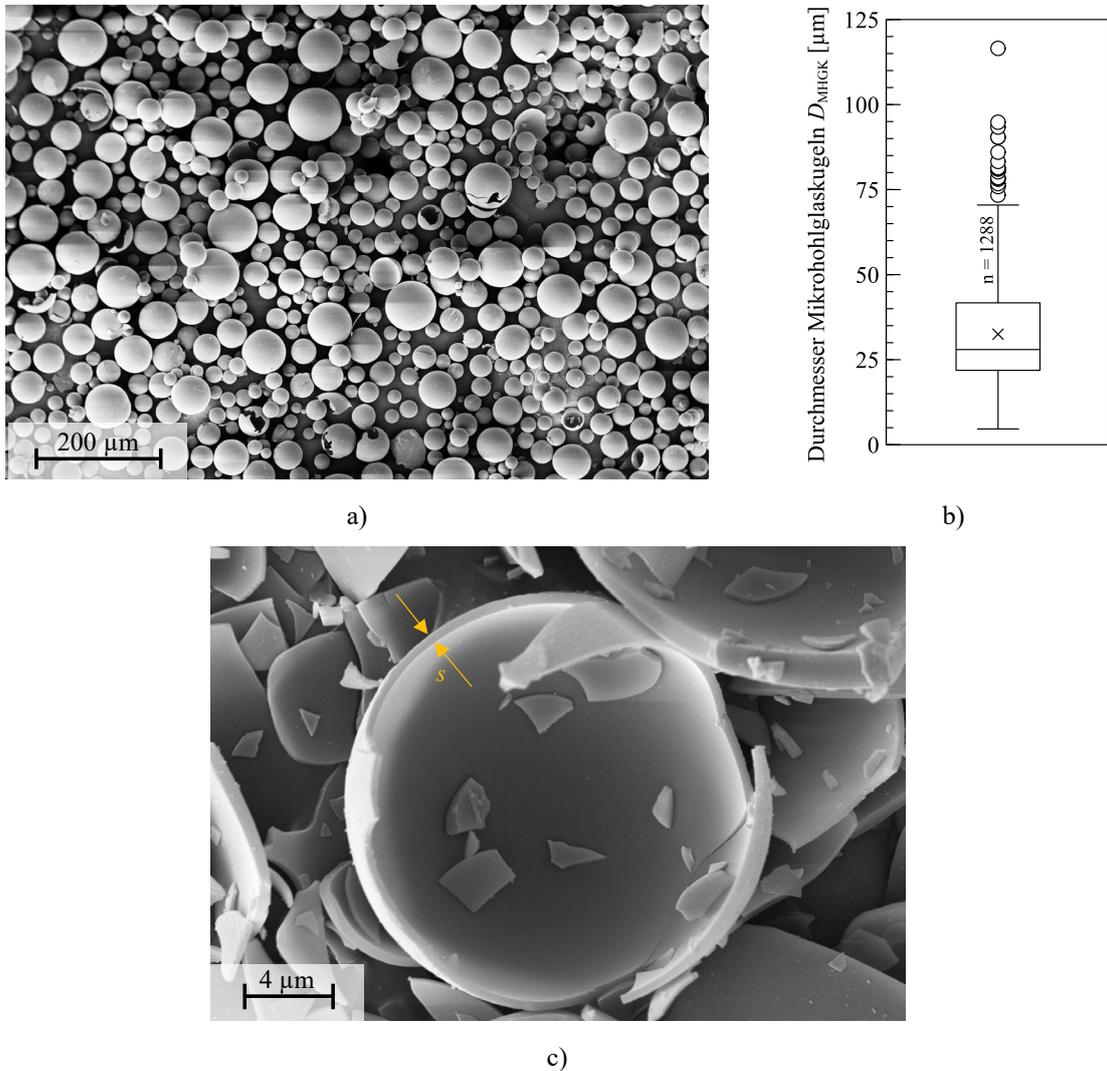


Abbildung 4-10: gebildete Mikrohohlglaskugeln aus Pulverversuchen a) exemplarische REM-Aufnahme (goldbeschichtet, 12 kV) b) resultierende Partikelgrößenverteilung c) exemplarische REM-Aufnahme einer gebrochenen Mikrohohlglaskugel (goldbeschichtet, 12 kV).

4.2 Zerstäubungsverhalten der Glasschmelze

4.2.1 Visuelle Analyse des Zerfallsprozesses

Zur Beurteilung der Stabilität des Zerstäubungsprozesses wurden Aufnahmen des Schmelzstrahls im Düsenbereich erstellt. Dabei zeigte sich, dass sich der Strahldurchmesser im Bereich zwischen Blende und Zerstäubungsbereich merklich reduziert. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4-11 a) für den Versuch *200/1,0/1300* gezeigt. Das Düsen-system selbst ist aufgrund des starken Belichtungs-kontrasts zu Flamme und Schmelze nicht erkennbar und deshalb an Ober- und Unterkante farblich markiert. In diesem Beispiel verringert sich der Durchmesser vom ursprünglichen Blendendurchmesser ($D_{\text{Blende}} = 3,5 \text{ mm}$) auf etwa 1 mm.

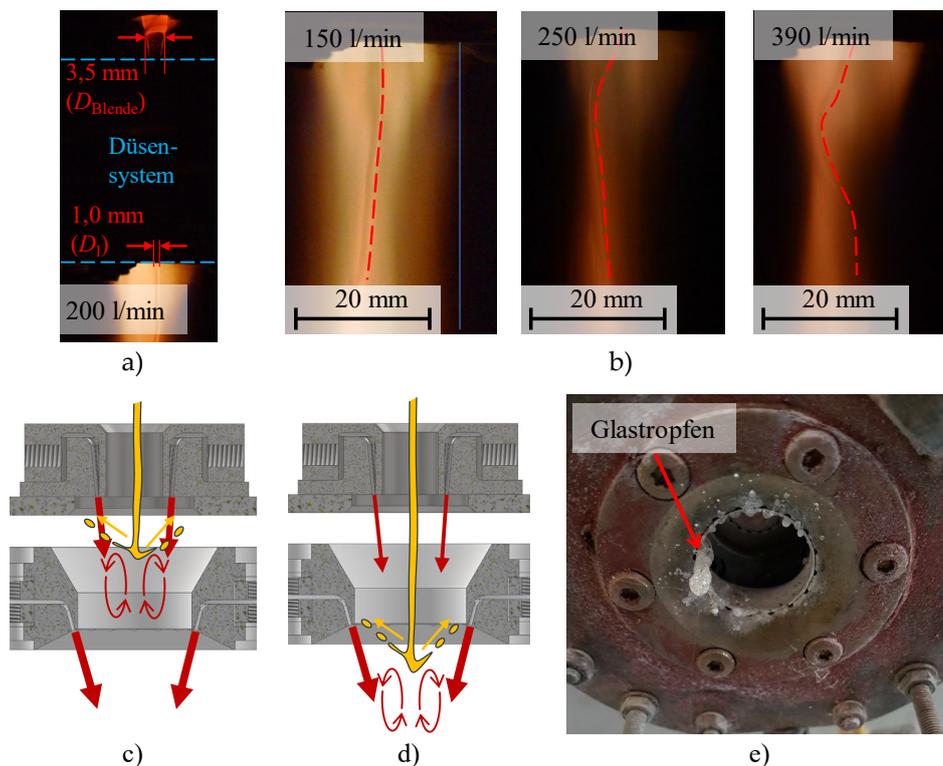


Abbildung 4-11: Untersuchung des Fließverhaltens der Schmelze während der Versuchsdurchführung a) Aufnahme des Düsen-systems mit Kennzeichnung des Durchmessers des Schmelzstroms vor und nach der Düse b) gekennzeichnete Verlauf des Schmelzstrahls unterhalb des Brenners für verschiedene Gasströmungen bis zu einem Düsenabstand von etwa 45 mm c) Darstellung zurückgespritzter Schmelztropfen an Primärdüse d) Darstellung zurückgespritzter Schmelztropfen an Sekundärdüse e) Aufnahme erstarrender Glasreste an Brenner durch zurückgespritzte Schmelztropfen.

Mit einem zunehmendem Gasvolumenstrom konnte eine steigende Destabilisierung des Glasstroms vor dem eigentlichen Zerfallsprozess beobachtet werden. Dies äußerte sich durch einen zunehmend wellenförmigen Verlauf des Schmelzflusses (siehe Abbildung 4-11 b)). Zur Stabilisierung der Gasströmung und damit des Schmelzflusses wurde in Vorversuchen der Primärgasstrom erhöht, was zu einer Reduktion des Gasstromverhältnisses von Sekundär- und Primärdüse führte. Dies resultierte allerdings zum Teil in einer Destabilisierung des Schmelzstroms innerhalb des Düsen-systems, was zu einer Blockade der Düse durch erstarrendes Glas zwischen Primär- und Sekundärdüse führte (siehe Abbildung 4-11 c)).

Insgesamt konnte bei den Versuchen ein weitestgehend stabiler Schmelzstrom realisiert werden. Lediglich bei dem Temperaturniveau $T_{\text{Ofen}} = 1250 \text{ °C}$ wurde ab einem Gasstrom von 350 l/min ein vermehrtes Rückspritzen der Glasschmelze beobachtet. Schematisch ist dies in Abbildung 4-11 d) dargestellt. Die zurückgeworfenen Schmelztropfen hafteten dabei am Brennersystem. Bei Kontakt mit den Düsenbauteilen erstarrte die Schmelze und es bildeten sich anhaftende Glasstränge aus (siehe Abbildung 4-11 e)).

Zur Betrachtung des Zerfallsprozesses während der Versuchsdurchführung selbst wurden Aufnahmen des Partikel-Analysegeräts (Spraywatch 2S[®]) für verschiedene Gasvolumenströme erstellt (siehe Abbildung 4-12 und Abbildung 4-13). Die betrachteten Bereiche des Prozesses befinden sich in einem Düsenabstand von $z = 40 \text{ mm}$ bis 160 mm entlang der Symmetrielinie.

Bei allen Brenneinstellungen lässt sich in einem Düsenabstand von $z = 40 \text{ mm}$ der Glasstrang gut erkennen. Bei höheren Gasströmen ab $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 300 \text{ l/min}$ sind jedoch bereits deutliche Schwankungen des Schmelzstrahls erkennbar. Mit zunehmendem Düsenabstand werden diese verstärkt und es kommt im Bereich zwischen $z = 80 \text{ mm}$ und $z = 120 \text{ mm}$ zu einem Zerfall des Schmelzstrahls in einzelne Tropfen. Der Zerfallsprozess lässt sich nicht direkt einem festen Punkt zuordnen, sondern findet über einen Bereich von mehreren Zentimetern statt. Jedoch sind in allen beobachteten Versuchsreihen bei $z = 80 \text{ mm}$ vornehmlich kompakte Glasstränge zu erkennen, während bei $z = 120 \text{ mm}$ vorwiegend diskrete Schmelztropfen erkennbar sind. Dabei sind bei $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 150 \text{ l/min}$ bis 300 l/min größere Tropfen bei Abständen bis $z = 120 \text{ mm}$ erkennbar. Bei höheren Gasströmen sind Partikelbewegungen lediglich durch kurze Lichtstreifen aufgrund deren Bewegungsunschärfe erkennbar, welche durch die Belichtungszeit von 35 μs entstehen (Abbildung 4-13). Neben den gebildeten Tropfen sind im unteren Bereich auch dünnere Schmelzfäden erkennbar, welche nicht zu einzelnen Tropfen zerfallen sind.

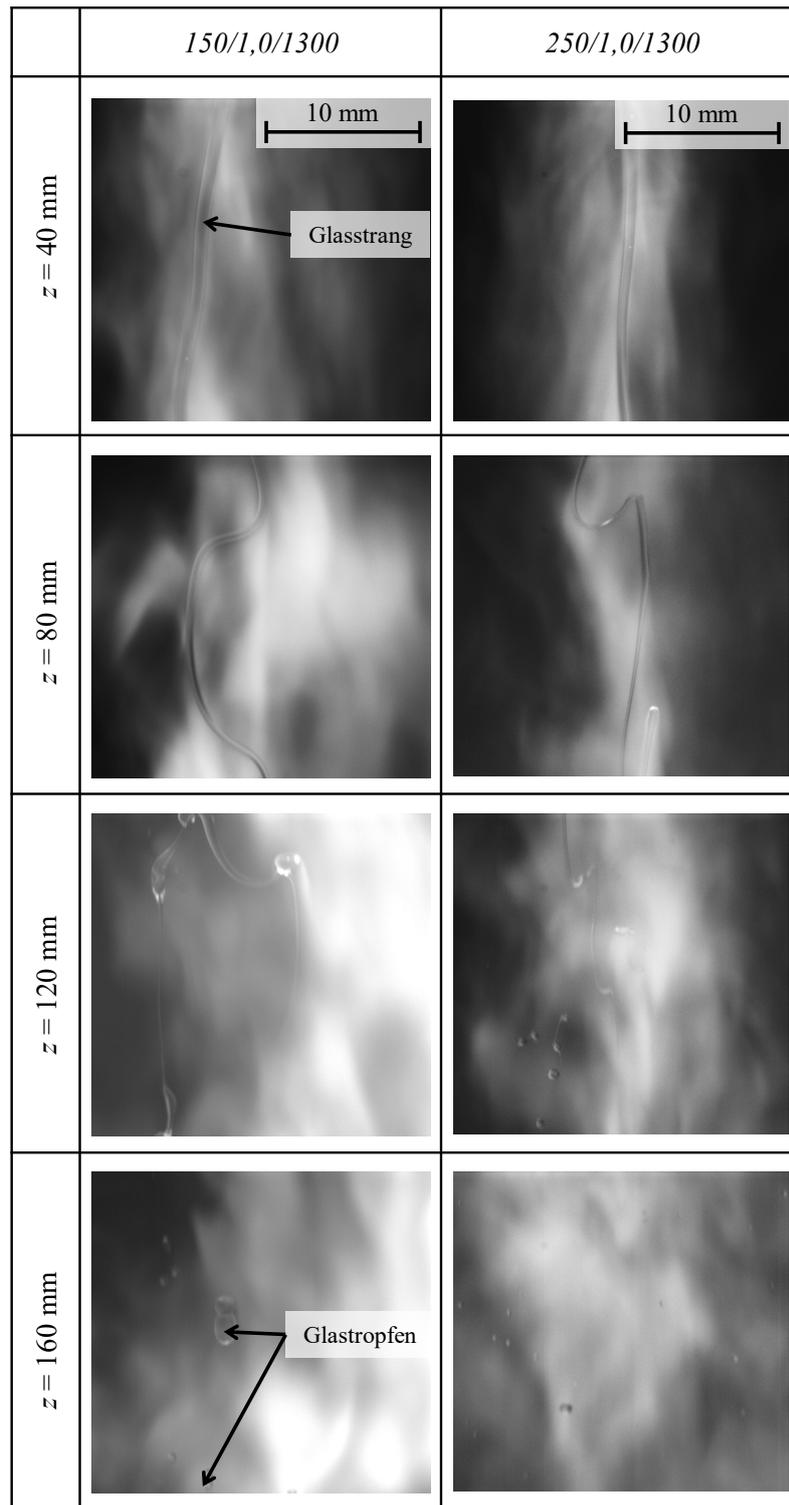


Abbildung 4-12: Zerfallsprozess des Glasstranges für verschiedene Düsenabstände der Versuche 150/1,0/1300 und 250/1,0/1300.

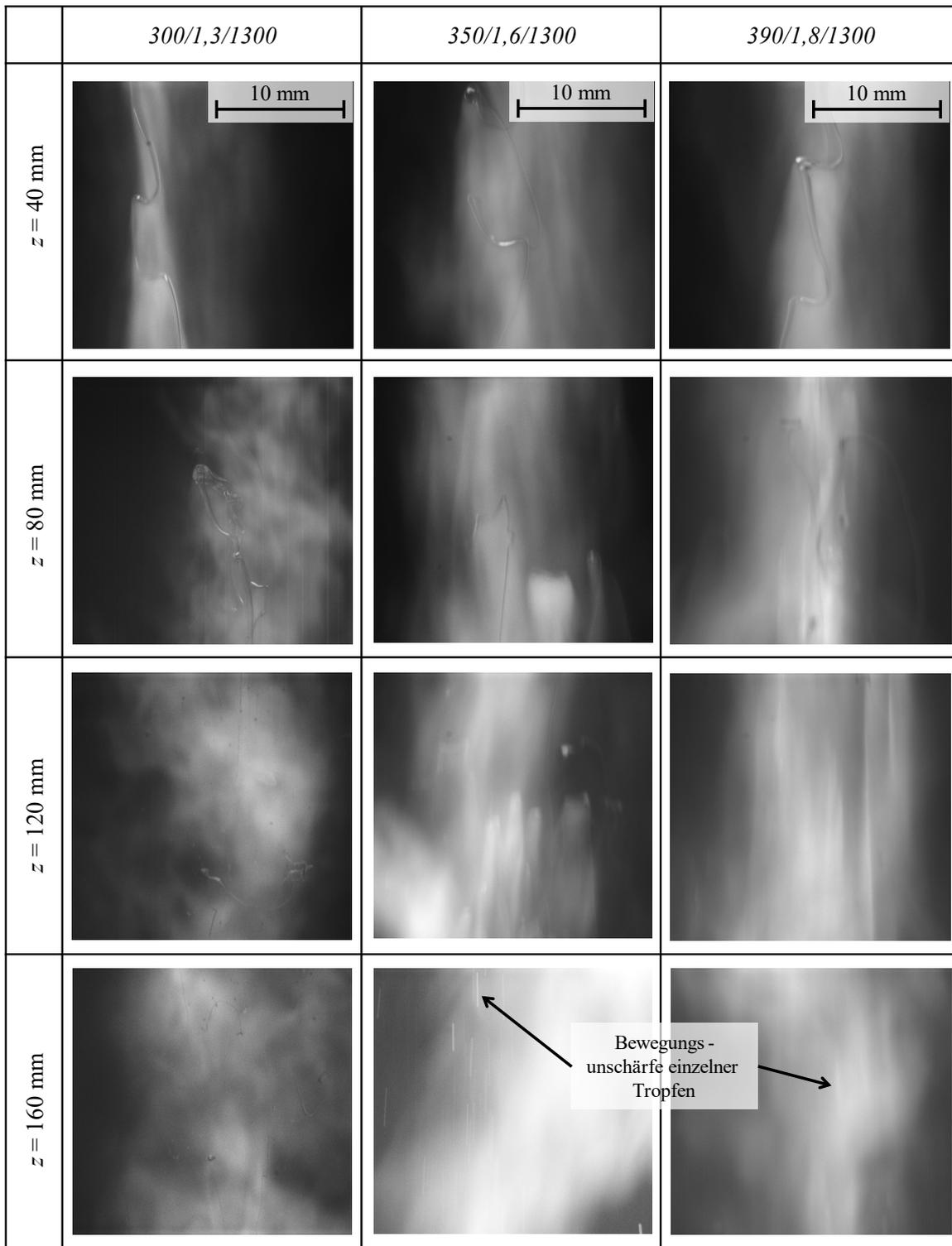


Abbildung 4-13 Zerfallsprozess des Glasstranges für verschiedene Düsenabstände der Versuche 300/1,3/1300, 350/1,6/1300 und 390/1,8/1300.

4.2.2 Partikelmorphologie der Vollkugeln

Bei den Zerstäubungsversuchen wurden sowohl Mikrohohlglaskugeln als auch Vollkugeln gebildet. Im nachfolgenden Abschnitt wird auf die gebildete Morphologie der Vollkugeln eingegangen. Die gebildeten Mikrohohlglaskugeln werden in Abschnitt 4.3 betrachtet.

Zur Beurteilung der gebildeten Partikel wurden verschiedene Mikroskopaufnahmen unterschiedlicher Partikelfractionen der Vollkugeln erstellt (siehe Abbildung 4-14). Dabei wurde festgestellt, dass sich in den gröberen Fractionen (2–4 mm und 1–2 mm) neben intakten, sphärischen Glaspartikeln teilweise auch rissige Partikel befinden (siehe Abbildung 4-14 a)). Diese besitzen nur in geringem Maße eine Kugelform und weisen teilweise abgeplatzte Stellen auf, wobei mit kleiner werdender Siebfraction weniger dieser Partikel vorkommen. In den feinsten Fractionen (125 μm – 250 μm bzw. < 125 μm) sind fast ausschließlich intakte, annähernd perfekt sphärische Glaspartikel vorhanden (siehe Abbildung 4-14 b)).

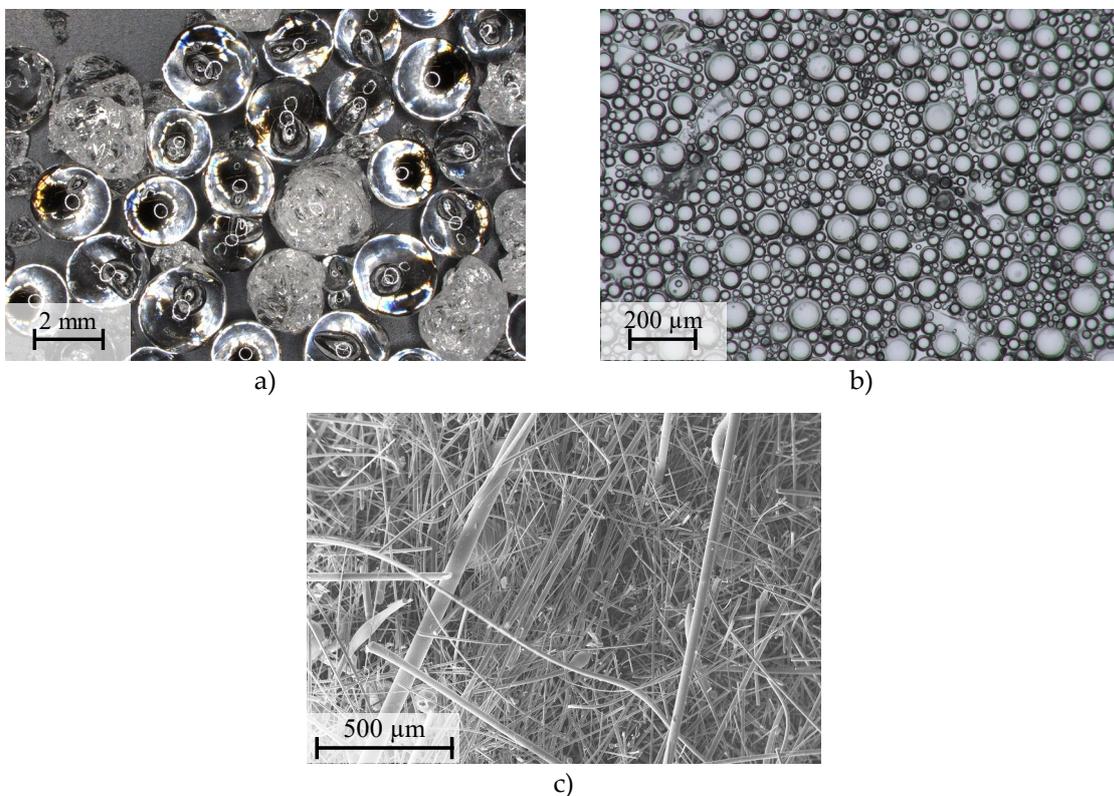


Abbildung 4-14: Exemplarische Lichtmikroskopaufnahmen der Partikelfraction von a) Grobfraction 2-4 mm (Auflicht) b) Feinstfraction < 125 μm (Versuch 200/1,2/1300, Durchlicht) c) REM-Aufnahme exemplarischer Faserfraction (Versuch 300/1,3/1300).

Neben den kompakten Partikeln bildete sich bei allen durchgeführten Versuchen eine Faserfraction. (siehe Abbildung 4-14 c)) Die Durchmesser der Fasern belaufen sich von mehreren Mikrometern bis in den Submikrometerbereich.

Zur genaueren Untersuchung der Gasbildung in den Glaspfropfen wurden Proben einzelner Feinstfractionen (< 125 μm) in Epoxidharz eingebettet und geschliffen (siehe Abbildung 4-15). Die Aufnahmen zeigen kreisförmige Schnitte der eingebetteten Glaspartikel. Dabei sind im Inneren einzelner Partikel kreisförmige Bläschen erkennbar. Bei der Mehrzahl handelt es sich pro Partikel um ein einzelnes Bläschen. Eine spezielle

Lokalisation dieser Bläschen ist nicht erkennbar. Es sind sowohl Bläschen im Zentrum der Partikel als auch an deren Rand vorhanden (siehe Abbildung 4-15 a)). In einzelnen Fällen liegen jedoch auch Partikel mit mehreren isolierten Bläschen vor (Abbildung 4-15 b)).

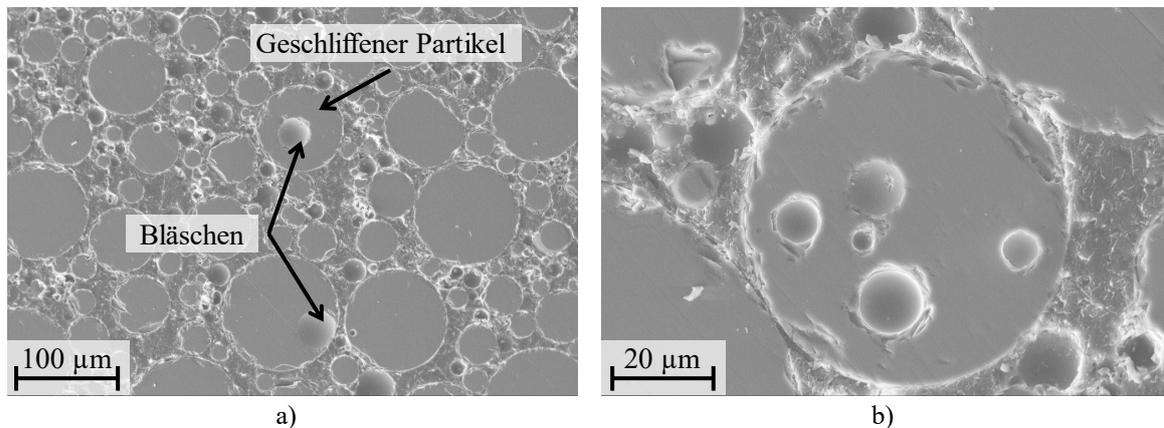


Abbildung 4-15: eingebettete Glaspartikel der Siebfraktion $< 125 \mu\text{m}$ (Versuch 390/1,8/1400) a) Übersichtsaufnahme mit markierten Bläschen b) Einzelaufnahme mit mehreren Bläschen in einem Glaspartikel.

4.2.3 Größenverteilung der Vollkugeln

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf den Zerstäubungsprozess wurden der Gasvolumenstrom ($\dot{V}_{g,SD}$), das Gasmischungsverhältnis (Ω -Wert) bzw. die Brennerleistung ($\dot{Q}_{F,SD}$) und die Ofentemperatur (T_{Ofen}) variiert.

Variation des Gasvolumenstroms

Bei der Untersuchung des Einflusses des Gasvolumenstroms auf die Zerstäubung der Glasschmelze wurden Versuche bei einer Ofentemperatur von $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ und konstantem Ω -Wert durchgeführt. Der Gasvolumenstrom $\dot{V}_{g,SD}$ wurde zwischen 150 l/min und 300 l/min variiert. Die Größenverteilung der entstandenen Partikel mit $\Omega = 1,0$ ist in Abbildung 4-16 a) aufgetragen. Diese zeigt für steigende Gasvolumenströme eine Verschiebung der Sieblinie hin zu kleineren Partikeln. Der gleiche Trend ist auch mit $\Omega = 1,2$ zu beobachten (siehe Abbildung E-8 a) im Anhang).

Mit steigendem Gasstrom ist eine Reduktion von Median und Perzentilen für beide betrachteten Versuchsreihen erkennbar, wobei das 90er-Perzentil bei $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ mit $\Omega = 1,0$ einen nach oben abweichenden Wert aufweist (siehe Abbildung 4-16 b)). Das 90er-Perzentil sinkt bei einem Anstieg des Gasvolumenstroms von 150 l/min auf 300 l/min mit $\Omega = 1,0$ von $1720,5 \mu\text{m}$ auf $1158,5 \mu\text{m}$, bei $\Omega = 1,2$ von $1583,8 \mu\text{m}$ auf $914,5 \mu\text{m}$. Beim Median kommt es dagegen zu einer geringeren Reduktion von $844,0 \mu\text{m}$ auf $458,5 \mu\text{m}$ ($\Omega = 1,0$) bzw. von $669,0 \mu\text{m}$ auf $381,8 \mu\text{m}$ ($\Omega = 1,2$) und beim 10er-Perzentil von $298,0 \mu\text{m}$ auf $145,3 \mu\text{m}$ ($\Omega = 1,0$) bzw. von $235,0 \mu\text{m}$ auf $127,4 \mu\text{m}$ ($\Omega = 1,2$). Der Verlauf der Versuchsreihen zeigt, dass die erste Gasstromerhöhung von 150 l/min auf 200 l/min die größte Verringerung der Partikelgröße aufweist und diese dann mit zunehmendem Gasstrom geringer wird. Dieser Verlauf ist bei den größeren Partikeln (90er-Perzentil) weniger ausgeprägt.

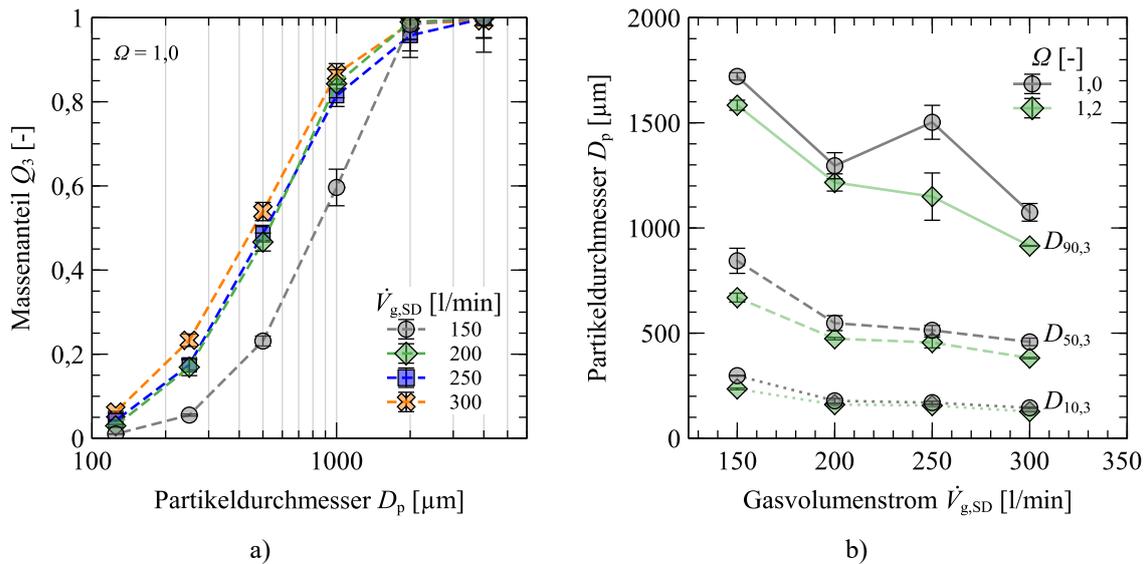


Abbildung 4-16: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ und $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Summenkurve für Versuchsreihe mit $\Omega = 1,0$ b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile für $\Omega = 1,0$ und $\Omega = 1,2$ (Linien dienen zur Orientierung).

Bei der Analyse des Feinstanteils ($< 125 \mu\text{m}$) zeigt sich mit zunehmendem Gasvolumenstrom eine Erhöhung des Anteils von 1,0 Gew.-% auf 6,3 Gew.-% ($\Omega = 1,0$) bzw. von 1,9 Gew.-% auf 9,4 Gew.-% ($\Omega = 1,2$) (siehe Abbildung 4-17 a)). Der Faseranteil verzeichnet einen Anstieg für höhere Gasvolumenströme, bleibt jedoch für beide Ω -Werte stets unter 1,0 Gew.-%.

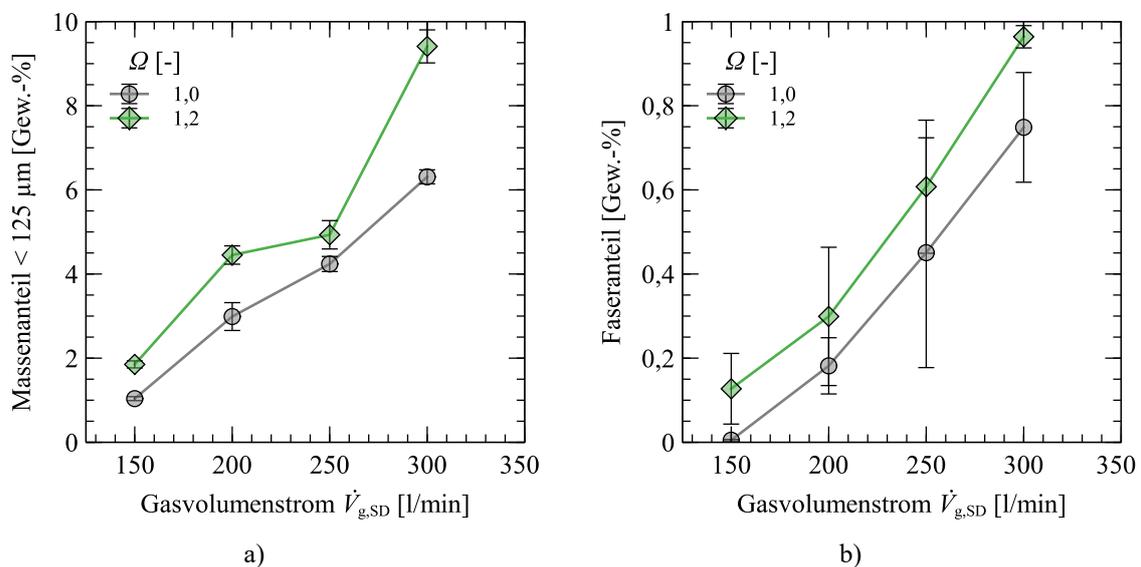


Abbildung 4-17: Massenanteil ausgewählter Partikelfractionen in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ und $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Feinstfraktion $< 125 \mu\text{m}$ b) Anteil der Faserfraktion (Linien dienen zur Orientierung).

Bei der Detailbetrachtung der Feinstfraktion für $\Omega = 1,0$ in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms zeigt sich eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu insgesamt feineren Partikeln (siehe Abbildung 4-18 a)). Die Summenkurven für die Versuchsreihe mit $\Omega = 1,2$, welche ein analoges Verhalten zeigen, befinden sich im Anhang (Abbildung E-8 b)).

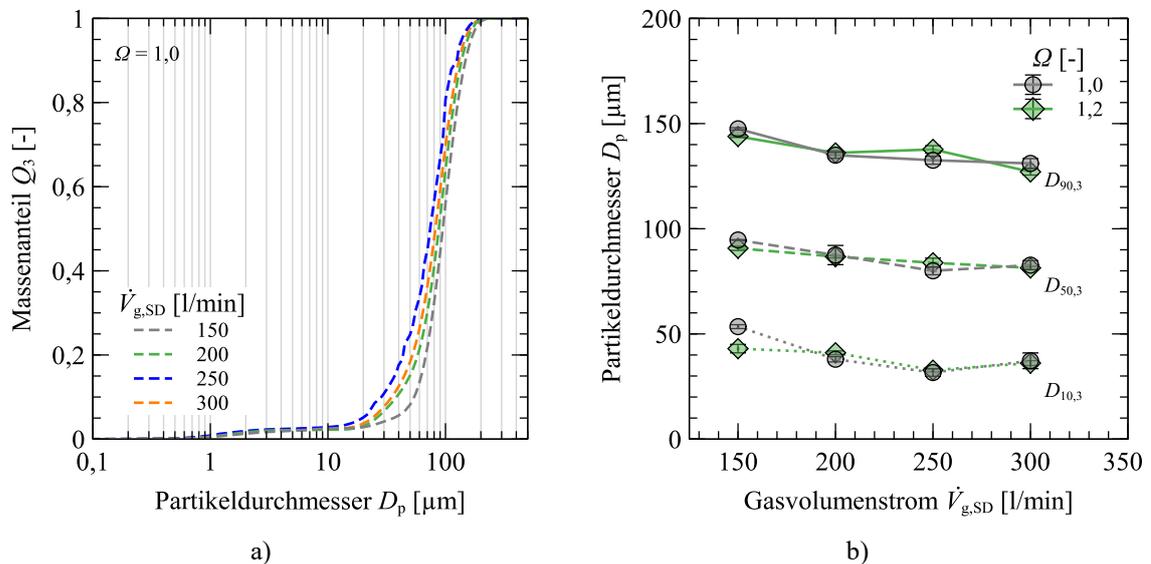
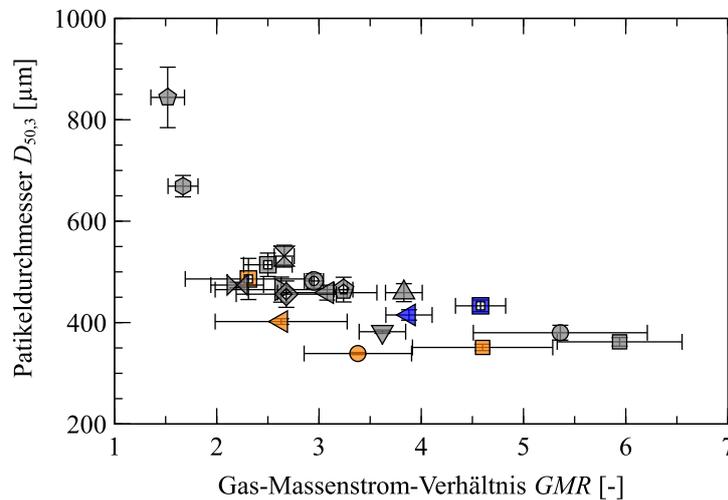


Abbildung 4-18: Detailbetrachtung der Feinstfraktion $< 125 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ und $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt
a) Summenkurve für Versuchsreihe mit $\Omega = 1,0$ b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile für $\Omega = 1,0$ und $\Omega = 1,2$ (Linien dienen zur Orientierung).

Die aus den Summenkurven resultierenden Mediane und Perzentile sinken bei beiden Versuchsreihen mit zunehmendem Gasstrom (Abbildung 4-18 b)). So verringert sich beispielsweise das 90er-Perzentil in der Versuchsreihe mit $\Omega = 1,0$ von $147,5 \mu\text{m}$ bei $\dot{V}_{g,SD} = 150 \text{ l/min}$ auf $128,9 \mu\text{m}$ bei 300 l/min . Die 10er-Perzentile der Feinstfraktion befinden sich in einem Größenbereich von $32,4 \mu\text{m}$ (250 l/min) bis $53,5 \mu\text{m}$ (150 l/min).

Einfluss Gas-Massenstrom-Verhältnis GMR

Aus den Gasmassenströmen lässt sich im Zusammenhang mit den Schmelzmassenströmen, das Gas-Massenstrom-Verhältnis GMR nach Gleichung (2-9) ermitteln. Dabei zeigt sich mit zunehmendem GMR -Wert eine Abnahme der mittleren Partikelgröße (siehe Abbildung 4-19). Die Reduktion der Partikelgröße nimmt mit zunehmendem GMR -Wert ab.



⊠	150/1,0/1300	⊞	250/0,8/1300	⊠	250/1,2/1300	⊠	300/1,3/1250	⊠	350/1,6/1300
⊠	150/1,2/1300	⊠	250/1,0/1250	⊠	250/1,4/1300	⊠	300/1,3/1300	⊠	350/1,6/1400
⊠	200/1,0/1300	⊠	250/1,0/1300	⊠	300/1,0/1300	⊠	300/1,3/1400	⊠	390/1,8/1300
⊠	200/1,2/1300	⊠	250/1,0/1400	⊠	300/1,2/1300	⊠	300/1,4/1300	⊠	390/1,8/1400

Abbildung 4-19: Partikeldurchmesser der durchgeführten Versuche in Abhängigkeit des Gas-Massenstrom-Verhältnisses ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega$ -Wert/ T_{Ofen}).

Variation der Brennerleistung

Bei der Variation der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ der Sekundärdüse wurden zwei Versuchsreihen mit jeweils konstantem Gasvolumenstrom der Sekundärdüse von $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min bzw. $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min durchgeführt. Die Ofentemperatur T_{Ofen} der Glasschmelze betrug bei allen Versuchen 1300 °C.

Abbildung 4-20 a) zeigt die Summenkurve für die Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min bei unterschiedlichen Brennerleistungen. Die Summenkurve für $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min befindet sich in Abbildung E-9 a) im Anhang. Insgesamt ist kein direkter Trend des Zerstäubungsverhaltens in Abhängigkeit der Brennerleistung ersichtlich (siehe Abbildung 4-20 b)). So kommt es bei $\dot{Q}_{F,SD} = 50,0$ kW für $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min zu einem Maximum des 90er-Perzentils von $1502,5$ µm und anschließend wieder zu einer Reduzierung auf $1239,2$ µm bei $\dot{Q}_{F,SD} = 57,4$ kW. Ein entgegengesetztes Verhalten zeigt sich bei der Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min, welche ein Minimum bei $\dot{Q}_{F,SD} = 52,7$ kW mit $914,5$ µm aufweist. Bei Betrachtung von Median und 10er-Perzentil ergibt sich ein qualitativ ähnlicher, jedoch weniger ausgeprägter Verlauf. Dies führt zu einer Schwankung für den Median von $58,0$ µm um einen Mittelwert von $479,1$ µm für $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min bzw. 83 µm um einen Mittelwert von etwa $441,0$ µm für $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min. Die Schwankungen für das 10er-Perzentil betragen $15,8$ µm um einen Mittelwert von $159,7$ µm für $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min und $17,9$ µm um einen Mittelwert von $139,2$ µm.

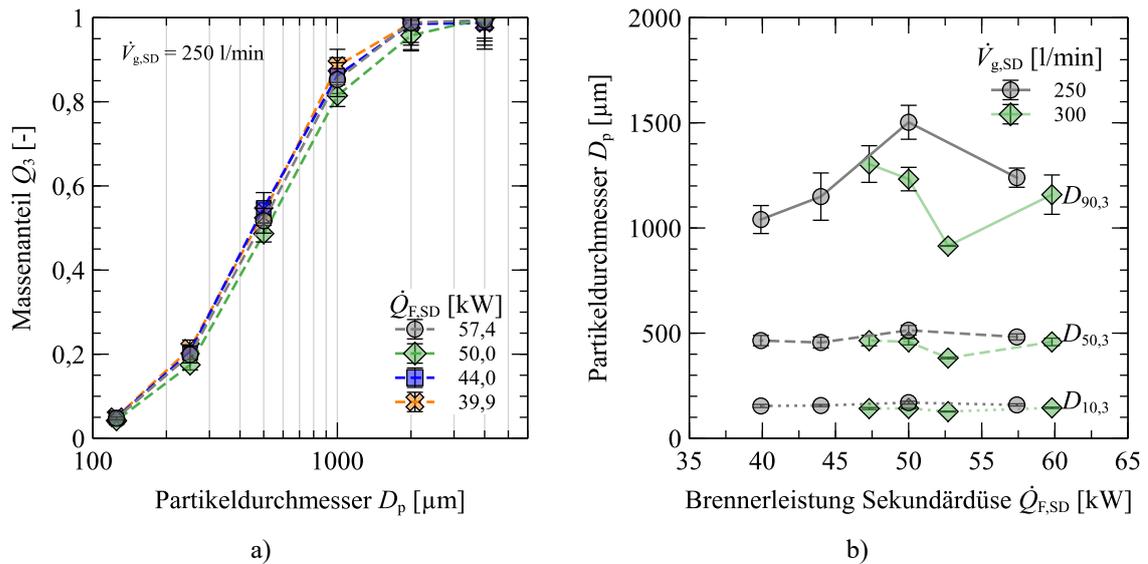


Abbildung 4-20: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Sieblinie für Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile für $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min und $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min (Linien dienen zur Orientierung).

Die Betrachtung des Anteils der Feinstfraktion (< 125 μm) reduziert sich geringfügig mit zunehmender Brennerleistung (siehe Abbildung 4-21 a)). So sinkt für $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min der Anteil der Feinstfraktion von 5,1 Gew.-% für $\dot{Q}_{F,SD} = 39,9$ kW auf 4,8 Gew.-% für $\dot{Q}_{F,SD} = 57,4$ kW. Für $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min liegt ein Absinken von 7,2 Gew.-% ($\dot{Q}_{F,SD} = 59,8$ kW) auf 6,3 Gew.-% ($\dot{Q}_{F,SD} = 47,3$ kW) vor, wobei ein einzelner, sprunghafter Anstieg bei $\dot{Q}_{F,SD} = 52,7$ kW auf einen Anteil von 9,4 Gew.-% gemessen wurde, welcher auch bei einer Wiederholung des Versuchs in einer ähnlichen Größenordnung lag.

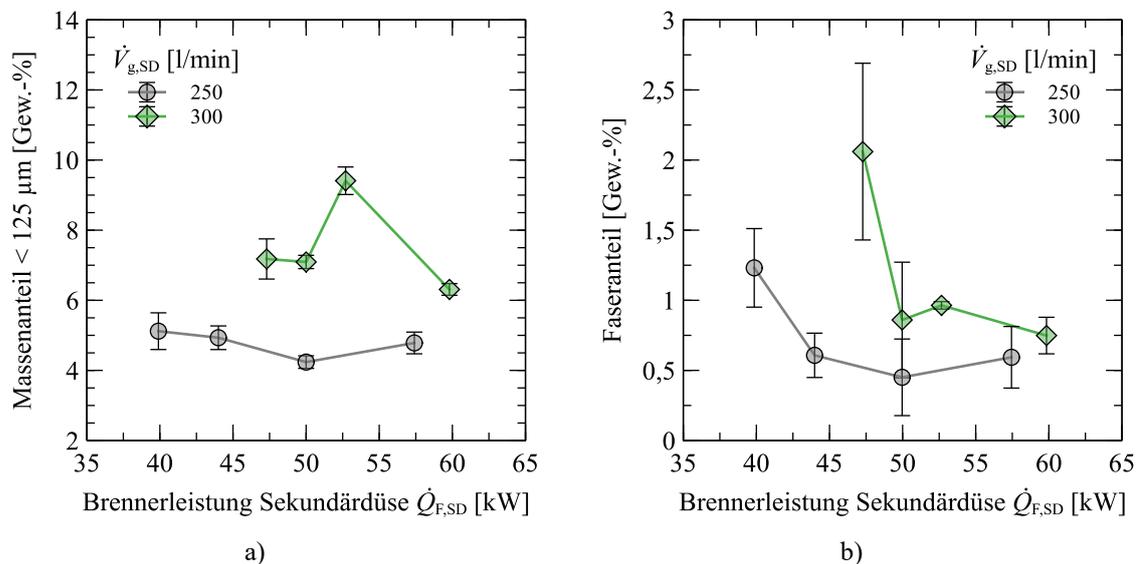


Abbildung 4-21: Massenanteil ausgewählter Partikelfractionen in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Feinstfraktion < 125 μm b) Anteil der Faserfraktion (Linien dienen zur Orientierung).

Der Faseranteil zeigt eine deutliche Abnahme mit zunehmender Brennerleistung (siehe Abbildung 4-21 b)). Der Anteil sinkt dabei von 1,2 Gew.-% für $\dot{Q}_{F,SD} = 39,9$ kW auf 0,5 Gew.-% für $\dot{Q}_{F,SD} = 57,4$ kW ($\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min) und von 2,1 Gew.-% auf 0,7 Gew.-% ($\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min) und verringert sich somit um etwa 58 % bzw. 67 %.

Die Summenkurven der Partikelgrößenanalyse der Feinstfraktion für die Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min zeigen keine merklichen Unterschiede in Abhängigkeit der Gasmischung (siehe Abbildung 4-22 a)). So ist mit abnehmender Brennerleistung eine leicht bessere Zerstäubung erkennbar, wobei jedoch die Summenkurven von höchster und geringster Brennerleistung nahezu deckungsgleich sind. Die Betrachtung von Median und Perzentilen zeigt nahezu konstante Werte (siehe Abbildung 4-22 b)).

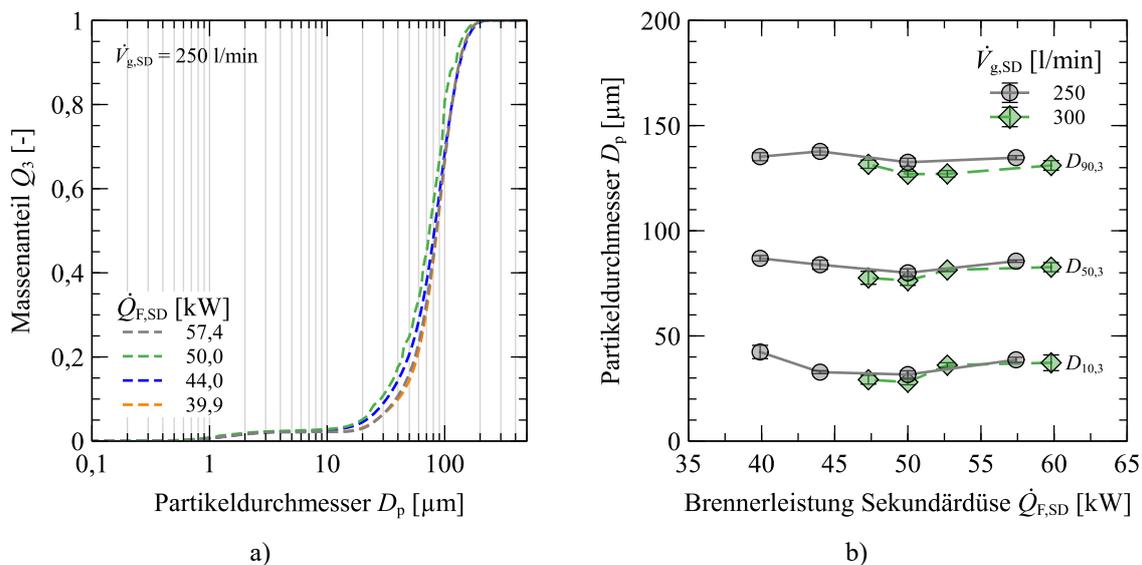


Abbildung 4-22: Detailbetrachtung der Feinstfraktion $< 125 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Summenkurve für Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile für $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min und $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min (Linien dienen zur Orientierung).

Variation der Schmelztemperatur

Bei der Variation der Temperaturniveaus der Schmelze wurde jeweils der Gasvolumenstrom von $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min bis $\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min bei konstanter Brennerleistung der Sekundärdüse ($\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW) untersucht. Die Versuchsreihe mit $T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C konnte für die beiden Gasvolumenströme von $\dot{V}_{g,SD} = 350$ l/min und $\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min aufgrund eines zu instabilen Prozesses nicht durchgeführt werden (siehe Abschnitt 4.2.1). Für die Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min liegen die einzelnen Kurven eng beieinander, insbesondere die beiden Verläufe für $T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C und $T_{\text{Ofen}} = 1400$ °C (siehe Abbildung 4-23 a)). Die restlichen Summenkurven befinden sich in Abbildung E-10 bis Abbildung E-12 im Anhang. Die Summenkurve für $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C zeigt eine leicht gröbere Zerstäubung, was bei Betrachtung der resultierenden Mediane und Perzentile nochmals deutlich wird (siehe Abbildung 4-23 b)). Für beide Versuchsreihen $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min bzw. $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min zeigt sich ein Anstieg der Partikeldurchmesser bei $T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C zu $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C. Im Vergleich dazu reduziert sich die Partikelgröße bei $T_{\text{Ofen}} = 1400$ °C wieder. Dies führt bei den 90er-Perzentilen zu Schwankungen von $374,0 \mu\text{m}$ für $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min bzw. $287,3 \mu\text{m}$ für $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min. Dieses Verhalten zeigt sich qualitativ bei allen drei betrachteten Partikelgrenzen, wobei die

Schwankungen bei Median und 10er-Perzentil deutlich geringer sind. Die Versuche mit den höheren Gasvolumenströmen ($\dot{V}_{g,SD} = 350$ l/min und $\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min) zeigen untereinander einen ähnlichen Verlauf. Es sind bei $\dot{V}_{g,SD} = 350$ l/min nur geringe Verringerungen der Werte von maximal $60,3$ μm für das 90er-Perzentil, $41,8$ μm für den Median und $14,8$ μm für das 10er-Perzentil festzustellen.

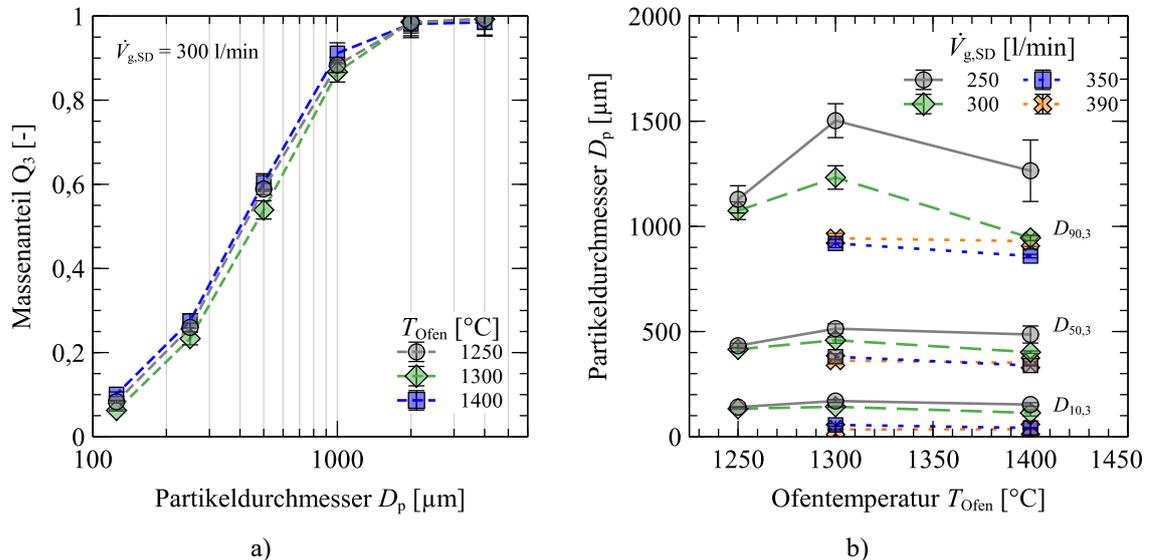


Abbildung 4-23: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Schmelztemperatur, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Sieblinie für Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min und $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile bei konstantem Leistungseintrag der Sekundärdüse ($\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW) für verschiedene Gasvolumenströme (Linien dienen zur Orientierung).

Die Feinstfraktion weist in Abhängigkeit des Temperaturniveaus insgesamt nur geringfügige Schwankungen auf (siehe Abbildung 4-24 a)). Die größte Spannbreite erreicht $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min mit etwa drei Prozentpunkten. Die höchsten Feinstanteile erreichen die Versuche bei $\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min mit 16,8 Gew.-% bei $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C und 16,4 Gew.-% bei $T_{\text{Ofen}} = 1400$ °C. Der Faseranteil weist maximale Werte bis 4 Gew.-% ($\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min, $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C) auf (siehe Abbildung 4-24 b)). Für höhere Gasströme ist ein Abfall mit zunehmender Temperatur der Schmelze zu erkennen, während bei den beiden geringeren Gasströmen ($\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min und $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min) tendenziell ein Anstieg des Faseranteils erkennbar ist. Deren Maximum liegt bei 1,5 Gew.-%.

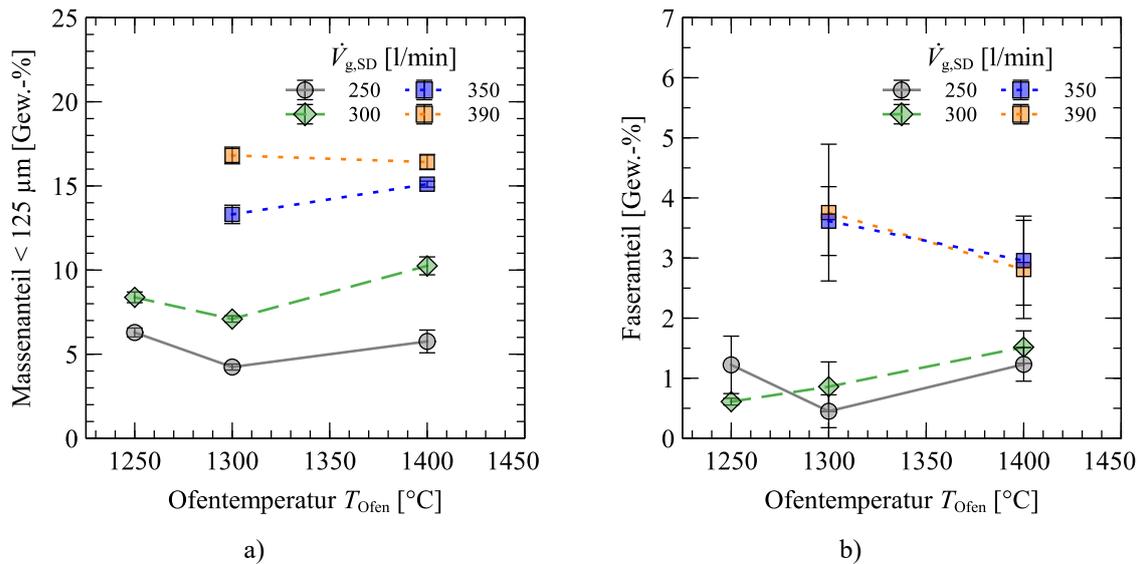


Abbildung 4-24: Massenanteil ausgewählter Partikelfractionen in Abhängigkeit der Ofentemperatur für $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Feinstfraktion < 125 µm b) Anteil der Faserfraktion (Linien dienen zur Orientierung).

Die einzelnen Kurven bei $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min der Partikelverteilung des Feinstanteils (< 125 µm) in Abhängigkeit der Ofentemperaturen sind in Abbildung 4-25 a) dargestellt. Sie zeigen den größten Anstieg des Massenanteils von 0,05 bis 1,0 im Bereich von 20 µm bis 110 µm. Die Daten weiterer Versuchsreihen befinden sich in Abbildung E-10 bis Abbildung E-12 im Anhang.

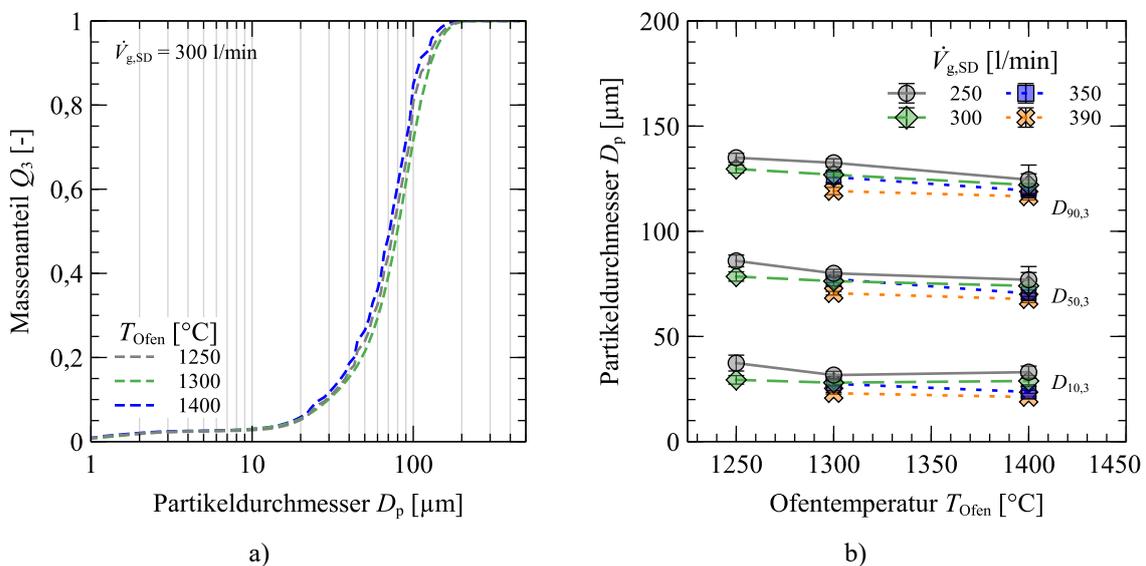


Abbildung 4-25: Detailbetrachtung der Feinstfraktion < 125 µm in Abhängigkeit der Ofentemperatur, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Summenkurve für Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min und $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile bei konstantem Leistungseintrag der Sekundärdüse ($\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW) für verschiedene Gasvolumenströme (Linien dienen zur Orientierung).

Bei den aus den Summenkurven resultierenden Perzentilen und Medianen sind mit höherem Temperaturniveau der Schmelze insgesamt kleinere Partikelgrößen festzustellen (siehe Abbildung 4-25 b)). Beim Vergleich der Versuchsreihen untereinander werden mit $D_{90,3} = 116,5$ µm, $D_{50,3} = 68,5$ µm und $D_{10,3} = 21,0$ µm für $\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min und

$T_{\text{Ofen}} = 1400 \text{ °C}$ die geringsten Partikelgrößen bei den höchsten Gasströmen und Glastemperaturen erreicht. Die Reduzierung der Partikelgröße beläuft sich jeweils auf maximal $10 \text{ }\mu\text{m}$.

4.3 Ausbildung von Mikrohohlglaskugeln aus der Schmelze

4.3.1 Partikelmorphologie ausgebildeter Mikrohohlglaskugeln

Exemplarische Aufnahmen einer Probe des Versuchs *300/1,3/1300* der gebildeten MHGK weisen eine nahezu perfekt sphärische Form auf (siehe Abbildung 4-26 a)). Auch sind vereinzelt gebrochene Kugeln vorhanden, welche die Hohlkugelstruktur erkennen lassen. Einzelne Kugeln sind durch kreisförmige Öffnungen der Schale unterbrochen (siehe Abbildung 4-26 b)). Dies weist auf ein Aufplatzen der Hohlglaskugel hin.

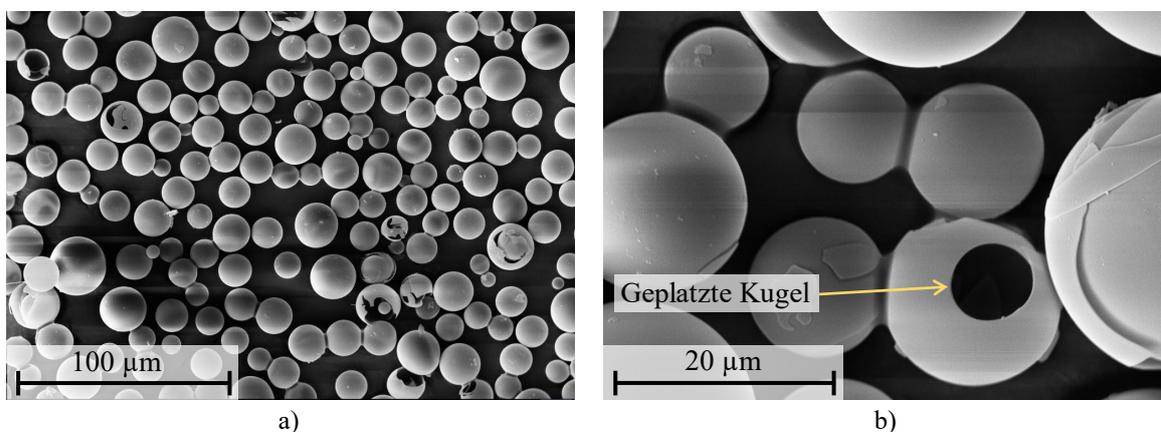


Abbildung 4-26: gebildete Mikrohohlglaskugeln des Versuchs *300/1,3/1300* a) Übersichtsbild b) geplatze Hohlglaskugel.

Eine Untersuchung der Wandstärken zeigt, dass die gebildeten Hohlglaskugeln meist Wandstärken unterhalb von $1 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen und diese in vielen Fällen in Bereichen bis 200 nm liegen (siehe Abbildung 4-27 a)). In einzelnen Fällen wurden Wandstärken bis maximal $2 \text{ }\mu\text{m}$ festgestellt. Auch zeigt sich in vielen Fällen eine inhomogene Wandstärkenverteilung (siehe Abbildung 4-27 b)).

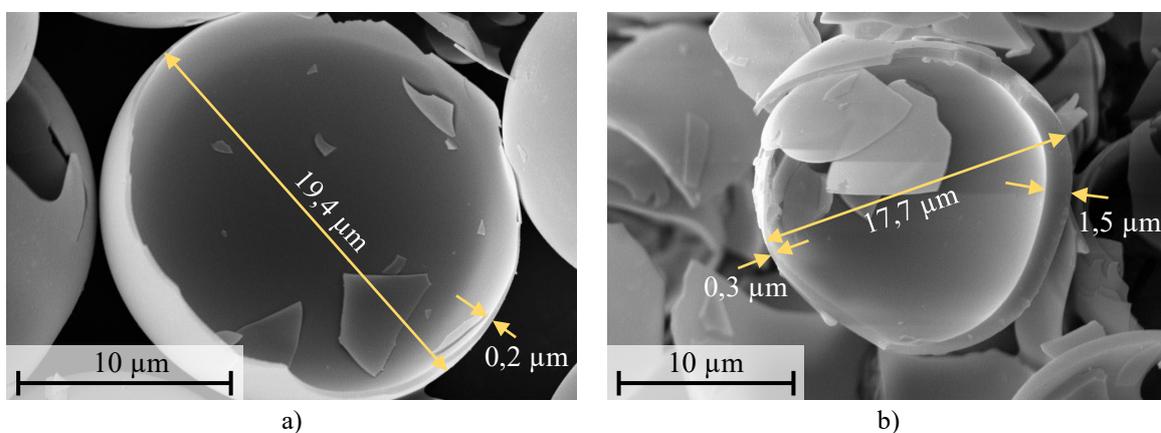


Abbildung 4-27: Detailaufnahmen gebrochener Mikrohohlglaskugeln a) homogen dünnwandige Hohlglaskugel b) exemplarisches Bruchstück einer stark inhomogenen Hohlglaskugel.

4.3.2 Ausbeute der Mikrohohlglaskugeln

Bei der Ermittlung der Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln Y_{MHGK} erwies sich bei den Versuchen mit Gasströmungen bis $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 200$ l/min die erzeugte Gesamtmenge an Mikrohohlglaskugeln für ein Auswiegen und eine letztendliche Ermittlung der Ausbeute als zu gering. Insgesamt lagen die Probenmengen in einem Bereich von 0,6 mg bis maximal 20,0 mg.

Die Ausbeute in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms für verschiedene Ofentemperaturen bei einer konstanten Brennerleistung der Sekundärdüse von $\dot{Q}_{\text{F,SD}} = 50$ kW befindet sich für alle Werte mit $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 250$ l/min im Bereich von 10 ppm bis 20 ppm (siehe Abbildung 4-28 a)). Für die Versuchsreihe $T_{\text{Ofen}} = 1250^\circ\text{C}$ wurde ein leichter Anstieg der Ausbeute von 20,3 ppm auf 25,5 ppm bei $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 300$ l/min gemessen. Bei der Versuchsreihe mit $T_{\text{Ofen}} = 1300^\circ\text{C}$ ist mit zunehmendem Gasvolumenstrom bis $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 350$ l/min zunächst nur ein geringer Anstieg von 13,7 ppm auf 20,5 ppm zu verzeichnen. Eine weitere Erhöhung auf $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 390$ l/min führte zu einer deutlichen Erhöhung der Ausbeute auf 64,4 ppm, was einem Faktor von mehr als drei entspricht. Für die Versuchsreihe mit $T_{\text{Ofen}} = 1400^\circ\text{C}$ zeigt sich bereits bei einem Gasvolumenstrom von $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 300$ l/min eine Erhöhung um das Vierfache von 17,1 ppm auf 68,5 ppm. Auch eine Steigerung auf $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 390$ l/min führte zu einer zusätzlichen Erhöhung der Ausbeute auf einen Mittelwert von 173,4 ppm.

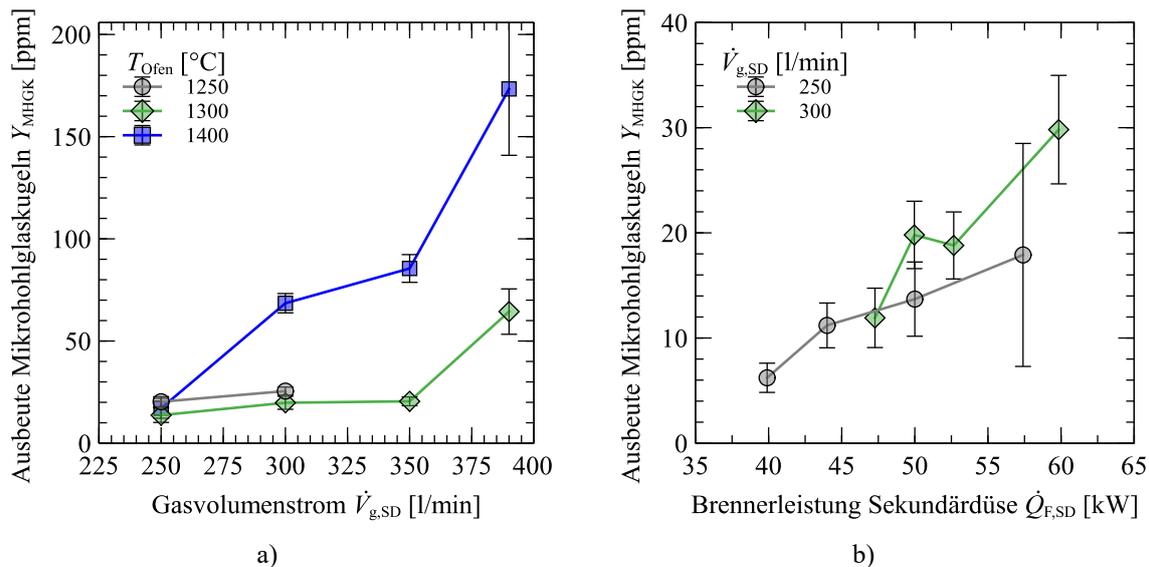


Abbildung 4-28: Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms und der Ofentemperatur bei konstantem Leistungseintrag der Sekundärdüse ($\dot{Q}_{\text{F,SD}} = 50$ kW) b) in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{\text{F,SD}}$ für verschiedene Gasvolumenströme bei $T_{\text{Ofen}} = 1300^\circ\text{C}$ (Linien dienen zur Orientierung).

Die Ausbeute an MHGK in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{\text{F,SD}}$ für verschiedene, konstante Gasvolumenströme bei einer Ofentemperatur von $T_{\text{Ofen}} = 1300^\circ\text{C}$ bewegt sich zwischen 6 ppm und 30 ppm (siehe Abbildung 4-28 b)). Es zeigen sich für beide Volumenströme vergleichbare Trends, bei denen es mit zunehmender Brennerleistung zu einer Erhöhung der Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln kommt. Dabei ist mit höherem Gasstrom die Erhöhung der Ausbeute ausgeprägter. So steigt die Ausbeute für $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 250$ l/min von 6,2 ppm auf 17,9 ppm bei einer Erhöhung von $\dot{Q}_{\text{F,SD}}$ um 17,5 kW. Für $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 300$ l/min ergab sich eine Steigerung von 11,9 ppm auf 29,8 ppm für eine Erhöhung um 12,5 kW.

4.3.3 Größenverteilung

Nachfolgend sind die Größenverteilungen der MHGK in Form von Box-Plots dargestellt. Die Größenverteilungen in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms für $\Omega = 1,0$ zeigen mit zunehmendem Gasvolumenstrom keine erkennbare Veränderung in der Größenverteilung (Abbildung 4-29 a)). Die Partikeldurchmesser steigen zunächst etwas an und sinken bei $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min wieder ab. Dies ist an dem von $18 \mu\text{m}$ auf $20 \mu\text{m}$ ansteigenden und anschließend auf $17 \mu\text{m}$ abfallenden Median erkennbar. Dabei überschneiden sich die Boxen der oberen und unteren Quartile zum großen Teil. Insgesamt bewegen sich die Größenbereiche inklusive der Ausreißer bis zu einem Durchmesser von $60 \mu\text{m}$. Innerhalb der Whisker bewegen sich die Werte vorwiegend in Bereichen von $5 \mu\text{m}$ bis $40 \mu\text{m}$. Die Verteilungen für $\Omega = 1,2$ befinden sich in Abbildung E-13 a) im Anhang.

Die ermittelten Kugeldurchmesser in Abhängigkeit der Brennerleistung für $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min zeigen keinen Trend bei der Größenverteilung (siehe Abbildung 4-29 b)). So steigen die Kugeldurchmesser von $\dot{Q}_{F,SD} = 47,3$ kW nach $\dot{Q}_{F,SD} = 52,9$ kW an und sinken anschließend wieder ab, wobei es stets bei einer weitestgehenden Überschneidung der jeweiligen Quartile bleibt. Entsprechend folgen die Mediane mit einem Anstieg von $14 \mu\text{m}$ auf $21 \mu\text{m}$ und anschließendem Abfall auf $17 \mu\text{m}$. Ansonsten verteilen sich die Partikel bis zu einem maximal gemessenen Wert von $55 \mu\text{m}$, wobei sich die Werte innerhalb der Whisker in Bereichen bis etwa $40 \mu\text{m}$ bewegen. Die Verteilungen für $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min befinden sich in Abbildung E-13 b) im Anhang, weisen jedoch ebenfalls keinen konkreten Einfluss der Brennerleistung auf.

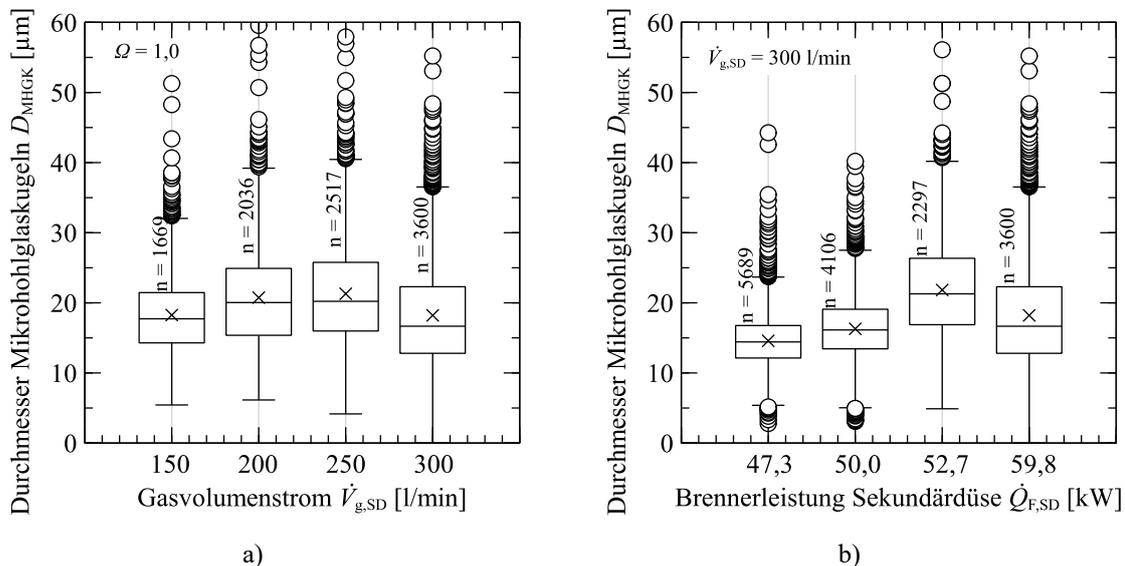


Abbildung 4-29: Größenverteilung gebildeter Mikrohohlglaskugeln verschiedener Versuche mit $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C a) in Abhängigkeit der Gasvolumenstroms bei einem $\Omega = 1,0$ b)) in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min.

Die Größenverteilungen für die beiden Gasvolumenströme $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min und $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min in Abhängigkeit der Ofen- bzw. Glastemperatur zeigen gegenläufige Tendenzen (siehe Abbildung 4-30 a) und b)). Für $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min erreichen die Whisker bei $T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C einen Bereich von $3 \mu\text{m}$ bis $42 \mu\text{m}$ und reduzieren sich bei $T_{\text{Ofen}} = 1400$ °C auf einen Bereich von $5 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$. Dagegen steigen die Whisker für $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min bei $T_{\text{Ofen}} = 1250$ °C von einem Bereich von $4 \mu\text{m}$ bis $23 \mu\text{m}$ zu einem Bereich $4 \mu\text{m}$ bis $36 \mu\text{m}$

für $T_{\text{Ofen}} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei den Medianen sind analoge fallende bzw. steigende Trends erkennbar. Die Größenverteilungen in Abhängigkeit der Temperaturniveaus für die beiden Gasvolumenströme $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 350 \text{ l/min}$ und $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 390 \text{ l/min}$ zeigen keine eindeutigen Trends (siehe Abbildung 4-30 c) und d)). Die Mediane befinden sich in einem Bereich von $16 \text{ } \mu\text{m}$ für $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 350 \text{ l/min}$ und $19\text{-}20 \text{ } \mu\text{m}$ für $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 390 \text{ l/min}$.

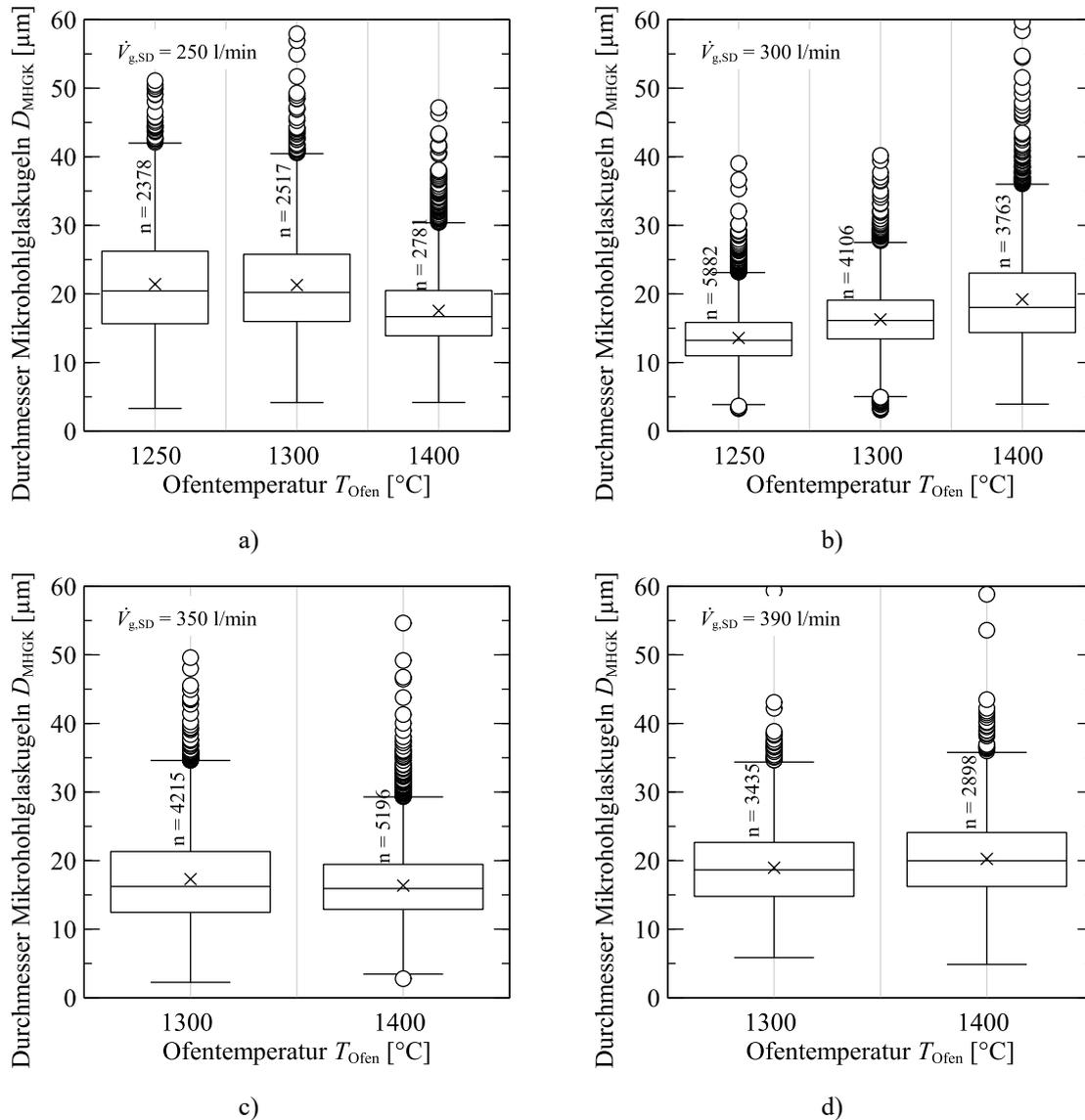


Abbildung 4-30: Größenverteilung gebildeter Mikrohohlglaskugeln verschiedener Versuche bei unterschiedlichen Temperaturniveaus der Glasschmelze bei konstanter Brennerleistung der Sekundärdüse $\dot{Q}_{\text{F,SD}} = 50 \text{ kW}$ a) für $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 250 \text{ l/min}$ b) für $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 300 \text{ l/min}$ c) für $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 350 \text{ l/min}$ d) für $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 390 \text{ l/min}$.

Aus den ermittelten Größenverteilungen der MHGK lässt sich ein Größenbereich der ursprünglichen Schmelztropfen abschätzen. Dazu wurde das Diagramm aus Abbildung 3-9 herangezogen und die entsprechenden Größenbereiche, welche die gemessenen Tropfengrößen abdecken würden, markiert (siehe Abbildung 4-31). Als begrenzende Werte der Hohlkugeldurchmesser wurde $D_{\text{HGM}} = 60 \text{ } \mu\text{m}$ als maximaler Durchmesser verwendet. Als Randgrenzen der Wandstärken wurde $s = 2 \text{ } \mu\text{m}$ als Näherung für die maximal gemessenen Wandstärken verwendet.

Die entsprechenden Rückrechnungen zeigen, dass bei einem maximalen Hohlkugeldurchmesser von 60 μm mit einer Wandstärke von 2 μm der ursprüngliche Durchmesser der zu MHGK ausgeformten Tropfen nach oben bei etwa $D_d = 34 \mu\text{m}$ begrenzt ist. Bei einer Reduzierung der Wandstärken auf 1 μm reduziert sich die maximale Tropfengröße auf einen Wert von 26 μm . Die Größenverteilungen in Abbildung 4-29 und Abbildung 4-30 haben ihren maximalen Median im Bereich von 20 μm . Für $s = 1 \mu\text{m}$ befinden sich die resultierenden Tropfendurchmesser im Bereich von 13 μm (in Abbildung 4-31 markiert). Zur Veranschaulichung sind zusätzlich beispielhafte, vermessene Datenpaare aus Kugeldurchmesser und Wandstärke dargestellt.

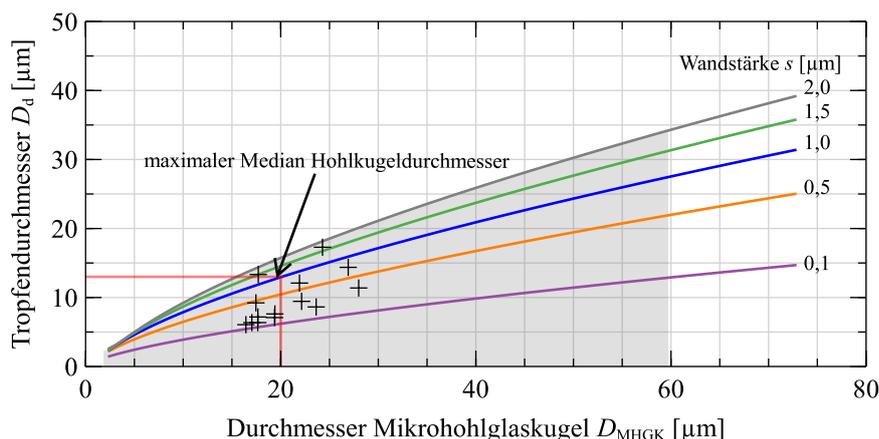


Abbildung 4-31: Größenbereiche der untersuchten MHGK mit Rückrechnung der ursprünglichen, theoretischen Tropfengrößen in Abhängigkeit von Durchmesser und Wandstärke (grauer Bereich). Zur Veranschaulichung sind beispielhafte Daten vermessener MHGK aufgetragen.

Im Zusammenhang der geblähten Tropfen $< 13 \mu\text{m}$ sind in Tabelle 4-4 die Anteile der Partikel aufgelistet, welche nach den Partikelgrößenverteilungen der Vollkugeln aus Abschnitt 4.2.3 kleiner als 13 μm sind. Die Werte zeigen, dass ein Anteil an Partikeln maximal 0,814 Gew.-% (Versuch 390/1,8/1400) beträgt.

Tabelle 4-4: Anteil der Bodenfraktion $< 13 \mu\text{m}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt.

Versuchsbezeichnung ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega/T_{\text{Ofen}}$)	$D_p < 13 \mu\text{m}$ [Gew.-%]	Versuchsbezeichnung ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega/T_{\text{Ofen}}$)	$D_p < 13 \mu\text{m}$ [Gew.-%]
150/1,0/1300	0,025 \pm 0,001	300/1,3/1250	0,253 \pm 0,023
150/1,2/1300	0,047 \pm 0,002	300/1,0/1300	0,144 \pm 0,014
200/1,0/1300	0,069 \pm 0,008	300/1,2/1300	0,231 \pm 0,012
200/1,2/1300	0,095 \pm 0,006	300/1,3/1300	0,239 \pm 0,009
250/1,0/1250	0,149 \pm 0,019	300/1,4/1300	0,234 \pm 0,019
250/0,8/1300	0,103 \pm 0,007	300/1,3/1400	0,355 \pm 0,034
250/1,0/1300	0,128 \pm 0,006	350/1,6/1300	0,519 \pm 0,028
250/1,2/1300	0,145 \pm 0,010	350/1,6/1400	0,661 \pm 0,014
250/1,4/1300	0,109 \pm 0,012	390/1,8/1300	0,767 \pm 0,047
250/1,0/1400	0,156 \pm 0,037	390/1,8/1400	0,814 \pm 0,047

4.4 Simulationsergebnisse

Nachfolgend werden die Ergebnisse der verschiedenen Teilbereiche der Prozesssimulationen vorgestellt. Der Fokus liegt auf den resultierenden Gasgeschwindigkeiten und Temperaturverteilungen. Für weitere Betrachtungen werden jedoch zusätzliche Gaseigenschaften wie Dichte, Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit benötigt. Dazu zählen die Berechnung der Schmelztemperatur am Zerstäubungspunkt in Abschnitt 4.4.3, die Berechnung der Prozesskennzahlen oder die Anwendung empirischer Gleichungen auf den Zerstäubungsprozess in Abschnitt 4.5. Die dafür verwendeten Parameter sind im Anhang aufgelistet und es wird im jeweiligen Abschnitt darauf verwiesen.

4.4.1 Strömungsverhalten im Gesamtmodell

Zur Betrachtung des Strömungs- und Temperaturverhaltens im Gesamtmodell ist in Abbildung 4-32 eine Gegenüberstellung von Temperatur (links)- und Strömungsverlauf (rechts) abgebildet. Bei beiden Verteilungen handelt es sich um die in Abbildung 3-10 dargestellte Schnittebene, welche zur Veranschaulichung entsprechend gespiegelt wurde. Bei der abgebildeten Verteilung wurde die Strömung mit $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ bei einer Brennerleistung von $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ ($\Omega = 1,3$) simuliert.

Die Temperaturverteilung zeigt, dass sich der Bereich hoher Temperaturen mit mehr als 1450 °C auf ein schmales, längliches Gebiet unterhalb des Brenners beschränkt und somit nur einen vergleichsweise kleinen Bereich des Kühlturms einnimmt. Der Temperaturbereich bis etwa 1000 °C wird dagegen mit zunehmendem Düsenabstand leicht breiter. Im konusförmigen Bereich des Turmes kommt es zu einem Temperaturstau.

Das Strömungsverhalten auf der rechten Seite von Abbildung 4-32 weist entlang der Symmetrielinie des Modells einen geradlinigen Verlauf auf, welcher an der Unterseite des Turms austritt. Mit zunehmendem radialem Abstand kommt es zu Verwirbelungen, welche im mittleren Bereich des Konus an der Turmunterseite beginnend in seitlich entlangführenden Rückströmungen resultieren. Das Zentrum der Verwirbelung liegt auf Höhe der Konusoberseite. Weiter sind in den Eckbereichen an der Turmoberseite weitere Wirbelbildungen erkennbar.

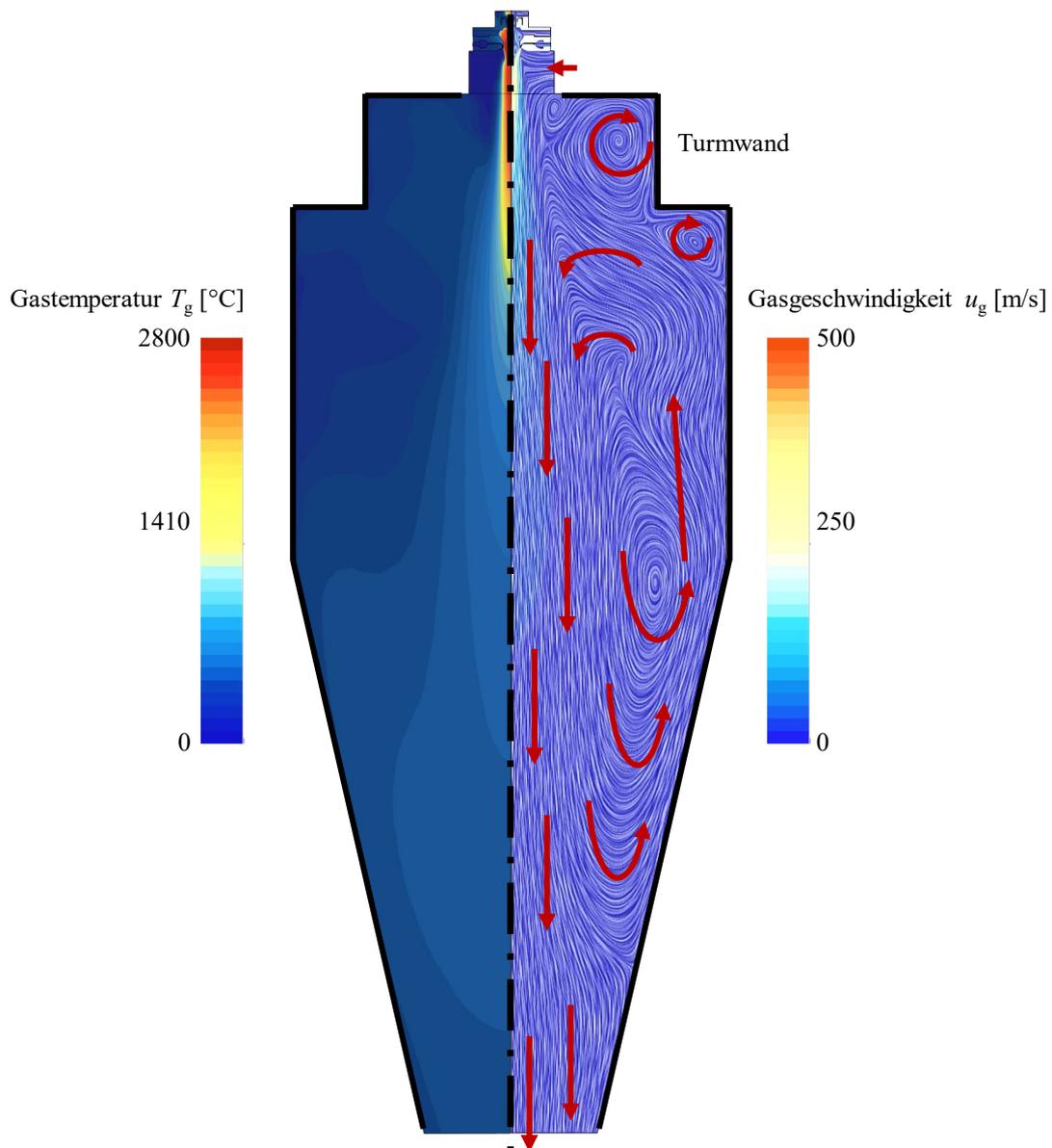


Abbildung 4-32: Schnittansicht des Gesamtmodells in der Schnittebene nach Abbildung 3-10 für $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min bei einer Brennerleistung von $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW ($\Omega = 1,3$) links: Temperaturverteilung, rechts: Geschwindigkeitsverteilung mit Strömungsverlaufslinien.

Gasgeschwindigkeit

Für die Untersuchung des Zerstäubungsprozesses spielt die Gasgeschwindigkeit entlang der Mittellinie eine zentrale Rolle. Insgesamt bilden sich bei allen Gaseinstellungen jeweils drei Maxima aus (siehe Abbildung 4-33 a) und b)). Die beiden kleineren Maxima befinden sich etwa 15 mm oberhalb bzw. 5 mm unterhalb des Gasauslasses der Sekundärdüse ($z = 0$). Die jeweiligen globalen Maxima sind nach einem zuerst steilen Geschwindigkeitsanstieg mit darauffolgendem flacherem Bereich in einem Düsenabstand von 100 mm bis 110 mm erkennbar. Nach dem Maximum kommt es zu einem raschen Geschwindigkeitsabfall.

Die Gasgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Brennerleistung bei einem Gasvolumenstrom von $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min zeigen untereinander sehr ähnliche Kurvenverläufe und sind im

Düsenbereich nahezu deckungsgleich (siehe Abbildung 4-33 a)). Im Bereich des globalen Maximums liegen die maximalen Gasgeschwindigkeiten zwischen 246 m/s und 252 m/s.

Die Betrachtung des Einflusses des Gasvolumenstroms bei einer Brennerleistung von $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ zeigt, dass sich die Gasgeschwindigkeiten mit der Zunahme des Gasstroms merklich erhöhen (siehe Abbildung 4-33 b)). Dies führt zu einer Erhöhung der maximalen Gasgeschwindigkeiten in allen drei Maxima. Im ersten Maximum ($z = -15 \text{ mm}$) erhöhen sich die Werte von 27,8 m/s ($\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$) auf 59,1 m/s ($\dot{V}_{g,SD} = 390 \text{ l/min}$) und im zweiten Maximum ($z = 5 \text{ mm}$) von 123,0 m/s auf 157,2 m/s. Die Maxima im Zerstäubungsbereich erhöhen sich von 215,4 m/s auf 284,5 m/s. Der Düsenabstand des jeweiligen Maximums schwankt von $z = 100 \text{ mm}$ bis $z = 110 \text{ mm}$. Die Geschwindigkeitsverteilung in Abbildung 4-33 c) entspricht den Versuchseinstellungen mit $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ und $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ ($\Omega = 1,3$). Im inneren Bereich der Düse, durch welchen die Glasschmelze geführt wird, sind Verwirbelungen erkennbar, die Rückströmungen und somit auch die lokalen Maxima in den Abbildungen a) und b) zur Folge haben.

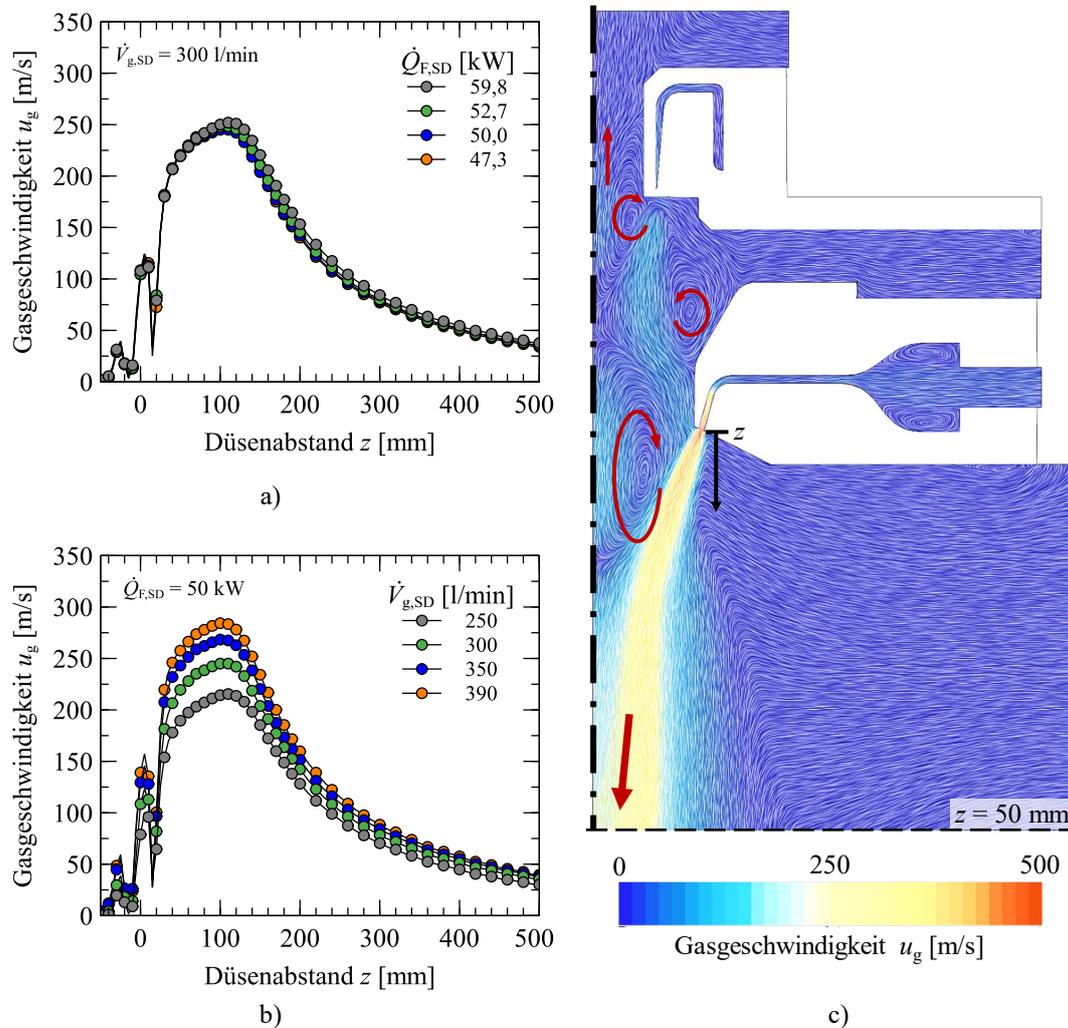


Abbildung 4-33: Verlauf der Gasgeschwindigkeiten u_g entlang der Symmetrielinie des Gesamtmodells a) Variation des Ω -Wertes bei $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ b) Variation des Gasvolumenstroms bei einer Brennerleistung $\dot{Q}_F = 50 \text{ kW}$ c) Geschwindigkeitsverteilung und Strömungsverlauf im Düsenbereich bei $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ und $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$.

Gastemperatur

Der Verlauf der Gastemperatur entlang der Mittellinie zeigt, dass diese innerhalb des Düsen Systems schnell auf ihre Maximalwerte ansteigt und anschließend vorerst nahezu konstant bleibt. (siehe Abbildung 4-34). Mit steigender Brennerleistung erhöhen sich die berechneten Maximalwerte bzw. das Temperaturniveau (siehe Abbildung 4-34 a)). Ab einem Düsenabstand von etwa 110 mm kommt es zu einem zunehmend stärkeren Temperaturabfall, welcher sich ab etwa 250 mm wieder abschwächt. Die maximalen Temperaturen belaufen sich in einem Bereich von 2639 °C ($\dot{Q}_{F,SD} = 47,3$ kW) bis 2683 °C ($\dot{Q}_{F,SD} = 50,0$ kW) bei $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min. Die Länge der Heizzone nimmt mit zunehmender Brennerleistung zu. So steigt bei der Referenztemperatur von 1450 °C der Abstand, an welchem diese Temperatur durchschritten wird, von $z = 280$ mm ($\dot{Q}_{F,SD} = 47,3$ kW) auf $z = 350$ mm ($\dot{Q}_{F,SD} = 59,8$ kW).

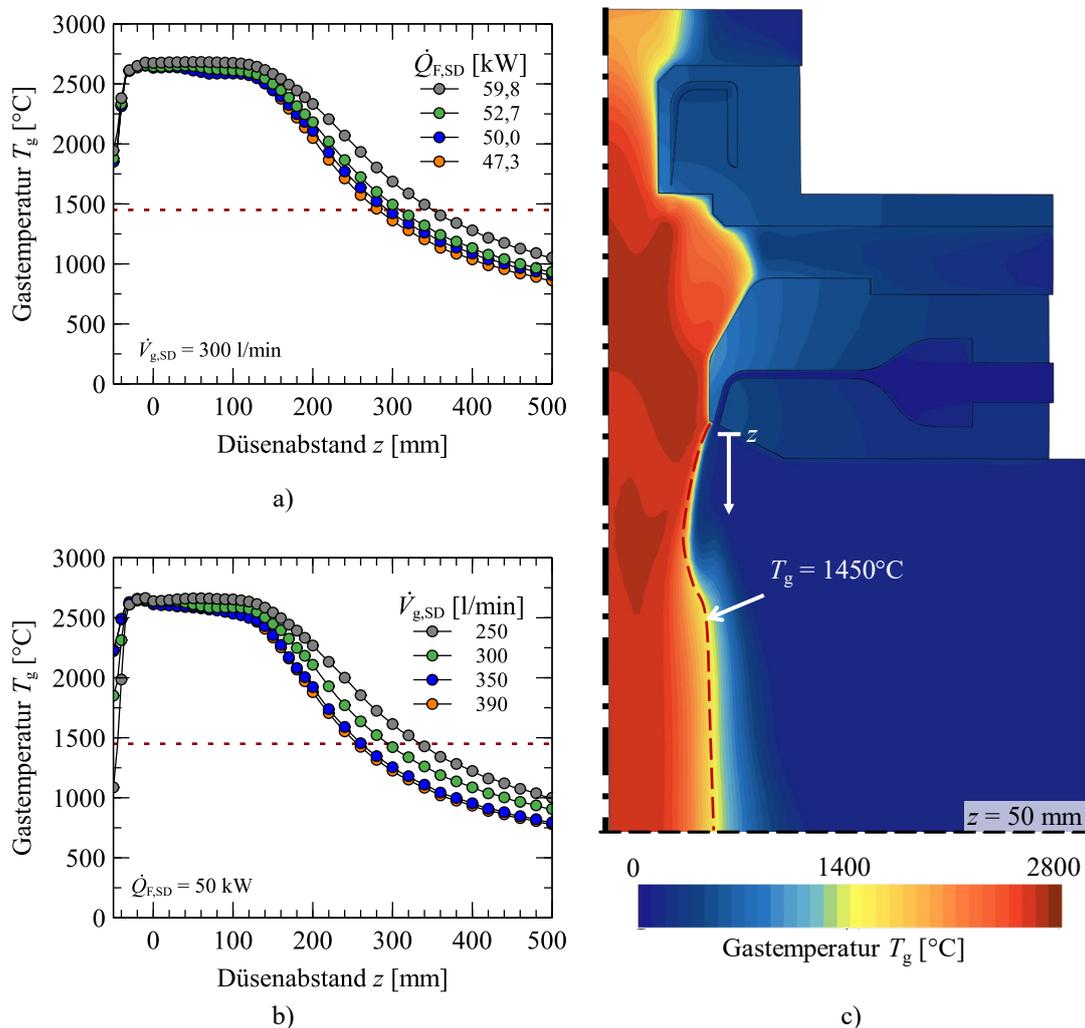


Abbildung 4-34: Verlauf der Gastemperaturen T_{gas} entlang der Symmetrielinie des Gesamtmodells mit eingezeichneter 1450 °C-Linie a) Variation des \dot{Q} -Wertes bei $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min b) Variation des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ bei einer Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW c) Temperaturverteilung im Düsenbereich bei $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min und $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW mit eingezeichneter Temperaturgrenze für $T_g = 1450$ °C.

Bei der Variation bei des Gasvolumenstroms mit $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ in Abbildung 4-34 b) sinkt im Hochtemperaturbereich um die Düse das Temperaturniveau mit zunehmendem Gasvolumenstrom. So sinkt im Bereich um $z = 100 \text{ mm}$ die Temperatur von 2653 °C für $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ auf 2548 °C für $\dot{V}_{g,SD} = 390 \text{ l/min}$. Mit größerem Abstand kommt es zu einer Verringerung der Temperaturen. Die Länge der Heizzone nimmt dabei mit zunehmendem Gasstrom ab. So reduziert sich die jeweilige Position der Temperaturgrenze von 1450 °C mit steigendem Gasvolumenstrom von $z = 330 \text{ mm}$ auf $z = 250 \text{ mm}$, wobei die Differenz zwischen den beiden höchsten Gasströmen lediglich etwa 10 mm beträgt.

Die exemplarische Temperaturverteilung für $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ und $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ ($\Omega = 1,3$) zeigt, dass sich im Inneren des Düsensystems eine konzentrierte, heiße Zone ausbildet, welche sich durch die obere Öffnung nach oben ausbreitet (siehe Abbildung 4-34 c)). Auch wird deutlich, dass die heiße Prozesszone ($T_g > 1450 \text{ °C}$) in radialer Richtung nur eine äußerst geringe Ausdehnung erfährt. So kommt es bereits ab einem Abstand von 15 mm zur Mittellinie zu einem massiven Temperaturabfall.

Die Darstellung des weiteren Verlaufs der horizontalen Temperaturverteilung in Abbildung 4-35 ist für unterschiedliche Düsenabstände von $z = 100 \text{ mm}$ bis $z = 300 \text{ mm}$ dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung sind die Werte an der Mittellinie jeweils gespiegelt. Insgesamt sinkt die Temperatur bereits nach etwa 15 mm unter die ermittelte Zersetzungstemperatur von 1450 °C . Auch der Temperaturbereich oberhalb von 1000 °C hat bei den betrachteten Abständen lediglich eine radiale Ausdehnung von maximal 25 mm .

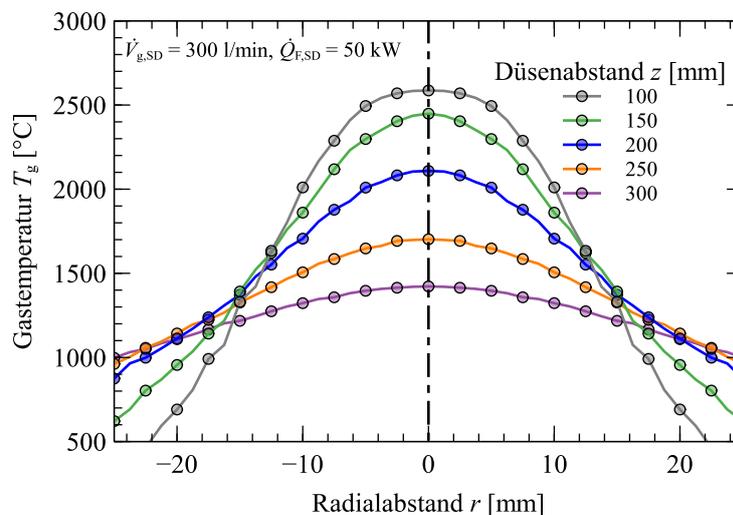


Abbildung 4-35: horizontale Gastemperaturprofile bei verschiedenen Düsenabständen z für $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ und $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$, Werte sind an der Symmetrielinie gespiegelt.

4.4.2 Strömungsverhalten im Teilmodell

Im Zuge der Simulationen zeigte sich, dass bei einigen Modellen aufgrund von zunehmenden numerischen Instabilitäten eine ausreichend stabile Simulation des Gesamtmodells nicht möglich war. Dies war insbesondere bei einigen Simulationen mit $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min sowie mit 200 l/min und 150 l/min der Fall. Die auftretenden Instabilitäten führten letztendlich zu einem Abbruch der Simulationen, ohne eine ausreichende Konvergenz bzw. Stabilität der berechneten Prozessparameter zu erreichen. Um jedoch einen verwertbaren Zusammenhang von Simulation und Zerstäubungsergebnissen auch für geringere Gasströmungen realisieren zu können, wurden die verschiedenen Gaseinstellungen im Teilmodell aus Abschnitt 3.6.1 simuliert. Dies liegt der Annahme zugrunde, dass für die Ermittlung der Zerstäubungsparameter primär der Bereich kurz unterhalb der Düse für die Zerstäubung von Interesse ist. Der Einfluss des Kühlturms aus dem Gesamtmodell auf die Zerstäubungsparameter wird als vergleichsweise gering und daher als vernachlässigbar angenommen. Mit den Freistrahlmolelln konnten alle vorgegebenen Versuchseinstellungen simuliert werden. Es wurden vereinzelte Schwankungen aufgrund numerischer Instabilitäten festgestellt, jedoch erwiesen diese sich als periodisch, was keine zunehmende Destabilisierung der Simulation zur Folge hatte.

Um die getroffene Annahme der Vergleichbarkeit von Gesamt- und Teilmodell zu überprüfen, sind verschiedene Referenzwerte beider Modelle gegenübergestellt (siehe Abbildung 4-36). Dabei wurden unterschiedliche Gasvolumenströme bei konstanter Brennerleistung miteinander verglichen ($\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW). Die Betrachtung der maximal erreichbaren Gasgeschwindigkeiten in der Symmetrielinie des Gesamt- und des Teilmodells für verschiedene Gasvolumenströme zeigen eine gute Übereinstimmung der betrachteten Simulationen (siehe Abbildung 4-36 a)). Die maximalen Abweichungen betragen 4,6 m/s für $\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min.

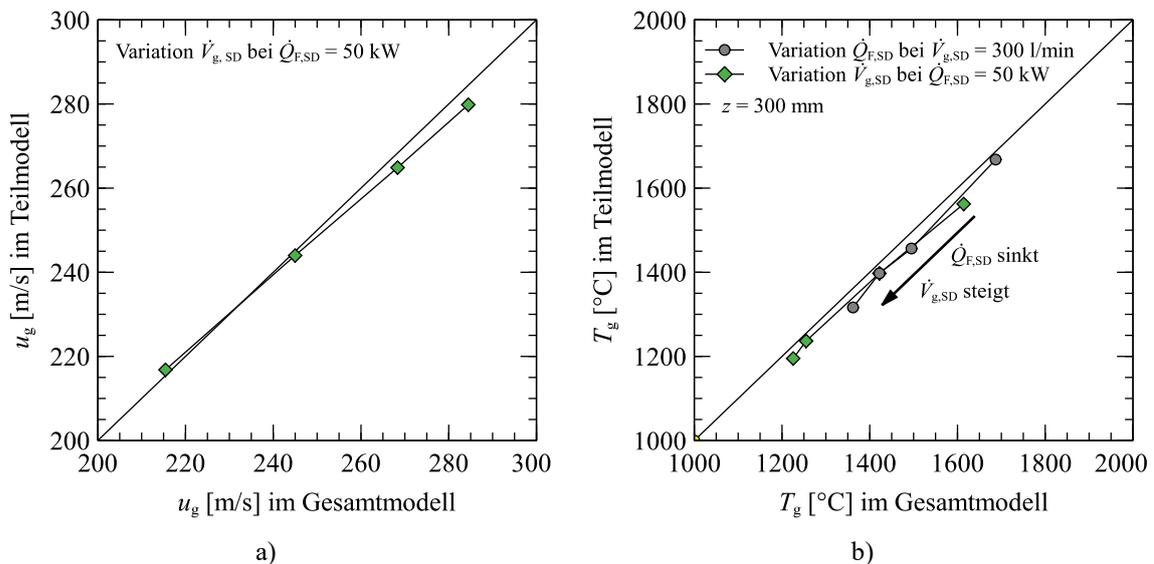


Abbildung 4-36: Vergleich der Simulationsergebnisse zwischen Gesamt- und Teilmodell. a) Betrachtung der maximalen Geschwindigkeit u_g in der Symmetrielinie bei Variation des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ von 250 l/min bis 390 l/min bei $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW b) Betrachtung der Gastemperatur T_{gas} auf der Symmetrielinie im Abstand von $z = 300$ mm bei Variation des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ von 250 l/min bis 390 l/min bei $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW (grüne Punkte) sowie der Brennerleistung bei $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min (graue Punkte).

Der Vergleich der berechneten Gastemperaturen beider Modelle auf der Symmetrielinie bei einem Düsenabstand von $z = 300$ mm zeigen für das Teilmodell insgesamt eine, im Vergleich zum Gesamtmodell geringfügige, systematische Verringerung der Temperaturen im Bereich von 18 K bis 52 K (siehe Abbildung 4-36 b)). Analog dazu verhält sich der Verlauf bei Variation der Brennerleistung bei $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min.

Zum Vergleich der Simulationen mit dem realen Versuchsaufbau wurden für verschiedene Gaseinstellungen Vergleichsmessungen der Gasgeschwindigkeit durchgeführt. Die Messungen im Düsenbereich unter Verwendung von Druckluft wurden bei einem Gasvolumenstrom von $\dot{V}_{g,SD} = 150$ l/min (Abbildung 4-37 a)) und $\dot{V}_{g,SD} = 350$ l/min (Abbildung 4-37 b)) durchgeführt.

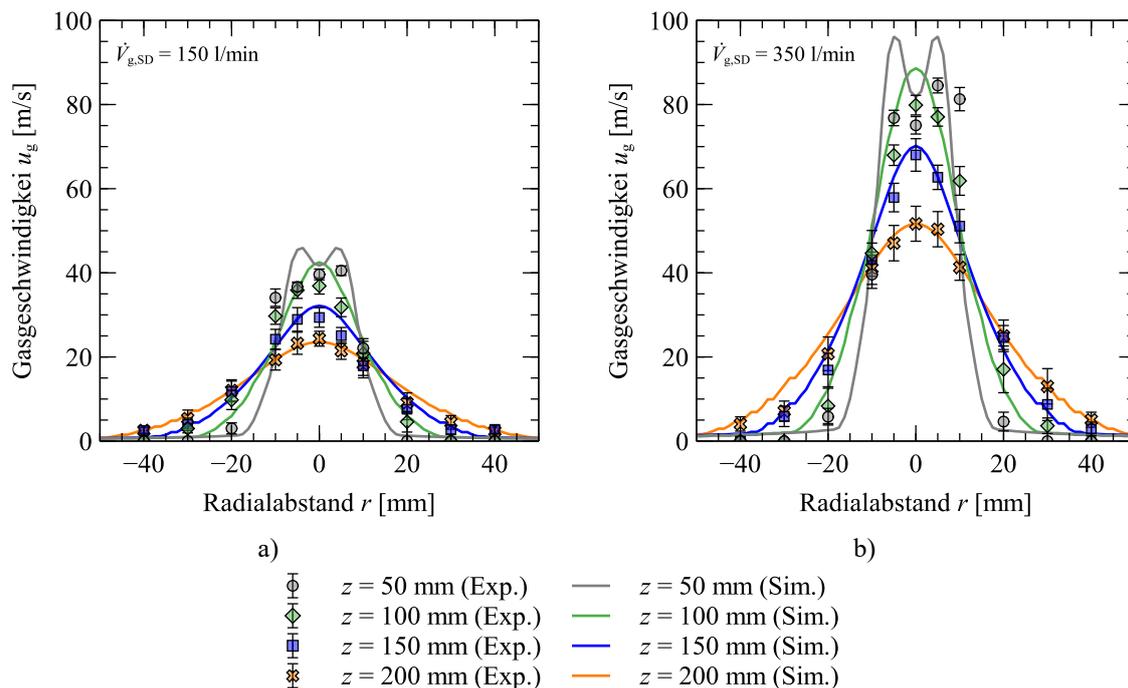


Abbildung 4-37: Vergleich der gemessenen Gasgeschwindigkeiten mit Simulationsdaten im Düsenbereich (Kaltgasmessung). Die Simulationsdaten sind an der Symmetrieebene ($r = 0$ mm) gespiegelt, Abweichungen durch Auswertung von 150 Messpunkten pro Messposition ermittelt a) $\dot{V}_{g,SD} = 150$ l/min b) $\dot{V}_{g,SD} = 350$ l/min.

Bei beiden Profilen sind bei dem geringsten betrachteten Düsenabstand ($z = 50$ mm) in der Simulation jeweils zwei Geschwindigkeitsmaxima zu beiden Seiten der Symmetrielinie erkennbar, welche durch die Gasströmungen der diskreten Öffnungen der Düse gebildet werden und sich im Verlauf zu einem Maximum vereinen. Die bei geringeren Abständen zunächst steilen Geschwindigkeitsgradienten in radialer Richtung verringern sich mit zunehmendem Düsenabstand bei gleichzeitig sinkendem Maximum. Die zugehörigen Vergleichsmessungen am Versuchsstand zeigen vor allem bei Abständen ab $z = 150$ mm einen der Simulation gut folgenden Verlauf. Die größten Abweichungen befinden sich im Bereich hoher Geschwindigkeitsgradienten bei Düsenabständen von $z = 50$ mm bzw. $z = 100$ mm. Auf der Mittellinie ergeben sich maximale Abweichungen von 8,7 m/s.

Analog zu den Messungen mit kalten Gasen im Düsenbereich wurden Geschwindigkeitsmessungen im Brennerbetrieb bei entsprechend höheren Abständen zum Düsensystem durchgeführt. Die Profile beider untersuchter Gasströme zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Der zunehmende Düsenabstand führt zu einer Reduzierung der maximalen Gasgeschwindigkeit in der Mitte des Profils, was in einem zunehmend homogeneren Geschwindigkeitsfeld resultiert. Die maximalen Geschwindigkeiten reduzieren sich bei den betrachteten Düsenabständen von 34 m/s auf 19 m/s für $\dot{V}_{g,SD} = 150$ l/min (Abbildung 4-38 a)) und von 68 m/s auf 39 m/s für $\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min (Abbildung 4-38 b)). Ein Vergleich mit den Messwerten zeigt eine gute Übereinstimmung für alle Positionen beider Gaseinstellungen.

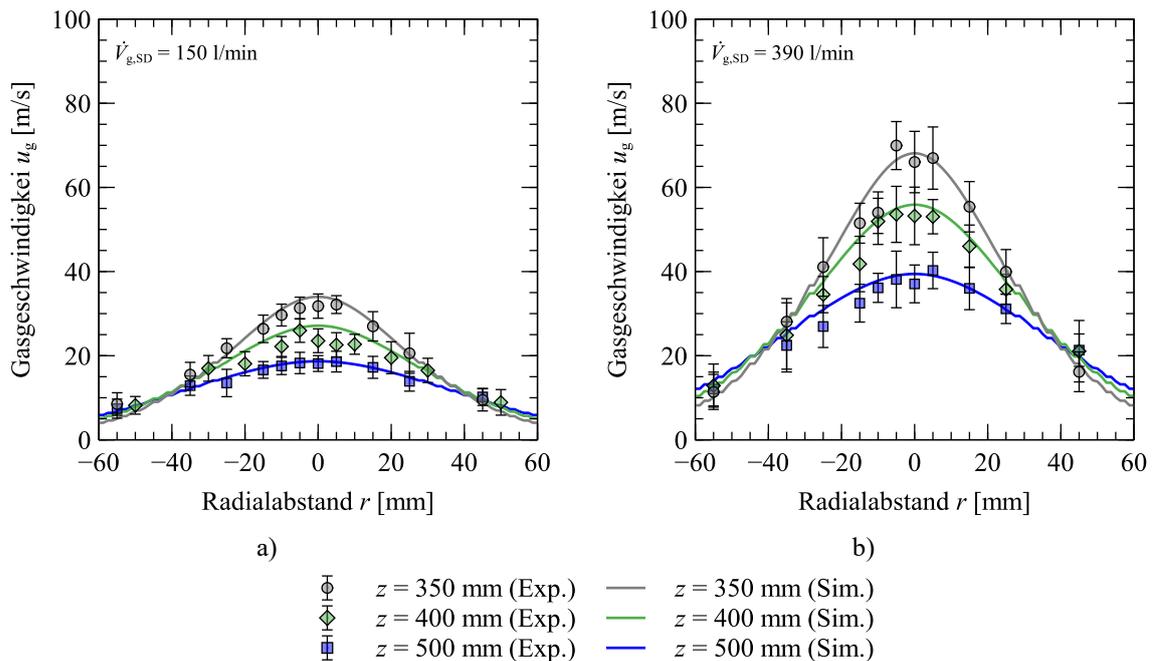


Abbildung 4-38: Vergleich der gemessenen Gasgeschwindigkeiten mit Simulationsdaten im Brennerbetrieb. Die Simulationsdaten sind an der Symmetrieebene ($r = 0$ mm) gespiegelt, Abweichungen durch Auswertung von 150 Messpunkten pro Messposition ermittelt a) $\dot{V}_{g,SD} = 150$ l/min, $\Omega = 1,0$ b) $\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min, $\Omega = 1,8$.

Für die Vergleichsmessung der Gastemperatur mit einem Thermoelement wurde als Versuchsparameter ein Gasvolumenstrom von $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min bei $\Omega = 1,0$ verwendet (siehe Abbildung 4-39). Bei einigen Temperaturprofilen sind Messwerte nahe der Symmetrielinie nicht verfügbar, da die maximale Einsatztemperatur des Thermoelements auf 1600 °C begrenzt ist. Die Messung zeigt vom Ursprung ausgehend den Temperaturverlauf in radialer Richtung für verschiedene Düsenabstände. Insgesamt liegen die Messwerte fast ausschließlich leicht über den berechneten Werten. In Bereichen geringerer Temperaturgradienten liegen die Unterschiede teils unter 100 K, während in Bereichen großer Temperaturgradienten die Unterschiede auf teilweise über 264 K ansteigen ($z = 50$ mm, $r = 15$ mm).

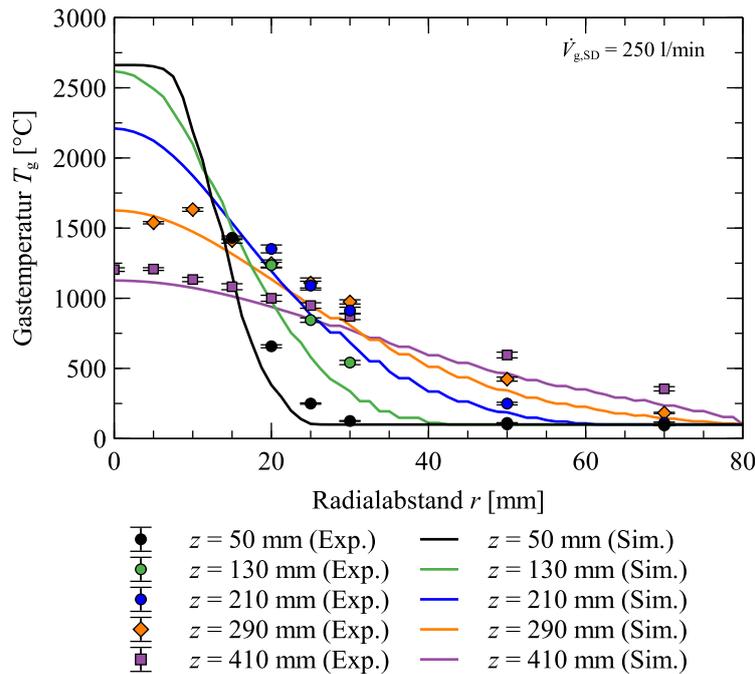


Abbildung 4-39: Vergleich der gemessenen Gasttemperaturen mit Simulationsdaten bei $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min und $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW, Abweichungen durch Auswertung von 100 Messpunkten pro Messposition ermittelt.

Bei Betrachtung der Gasgeschwindigkeiten im Teilmodell zeichnen sich, analog zur Simulation des Gesamtmodells, innerhalb des Düsensystems zwei lokale Geschwindigkeitsmaxima sowie ein globales Maximum im Bereich von $z = 100$ mm bis $z = 120$ mm ab (Abbildung 4-40). Nach dem globalen Maximum kommt es zu einer schnellen Reduzierung der Gasgeschwindigkeiten. Auch die Temperaturverläufe weisen qualitativ ein ähnliches Verhalten zum Gesamtmodell auf. Im Düsenbereich steigt die Gasttemperatur zunächst auf ihre Maximalwerte, welche dann unterhalb der Düse ab einem Abstand von 110 mm bis 120 mm zunehmend stärker absinken.

Die Verläufe in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms bei einem konstanten Ω -Wert von 1,0 gehen mit einem starken Anstieg der maximalen Geschwindigkeit entlang der Symmetrielinie einher. So steigt die maximale Gasgeschwindigkeit von 139 m/s für $\dot{V}_{g,SD} = 150$ l/min auf 250 m/s für $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min (Abbildung 4-40 a)). Der Temperaturverlauf zeigt mit zunehmendem Gasstrom einen Anstieg des Temperaturniveaus. Dieses bewirkt eine mittlere Erhöhung der Temperatur von etwa 60 K zwischen $z = 0$ mm und $z = 100$ mm bei Erhöhung des Gasstroms von 150 l/min auf 300 l/min, was einem Plus von etwa 2,3 % entspricht. Ebenso verlängert sich die Heizzone. Der Temperaturbereich $T_g > 1450$ °C nimmt von 290 mm um etwa 40 mm auf 330 mm zu (Abbildung 4-40 b)). Die qualitativ ähnlichen Verläufe für $\Omega = 1,2$ befinden sich in Anhang F.

Die Brennerleistung zeigt lediglich einen geringen Einfluss auf die maximal erreichbare Geschwindigkeit in der Zerstäubermittle und erhöht sich von 213 m/s auf 217 m/s mit steigendem $\dot{Q}_{F,SD}$ (Abbildung 4-40 c)). Der Temperaturverlauf zeigt mit steigendem $\dot{Q}_{F,SD}$ sowohl ein allgemeines Ansteigen der Temperaturen als auch eine verlängerte Heizzone. Der Abstand der Referenztemperaturgrenze von 1450 °C zur Düse erhöht sich von $z = 260$ mm um 110 mm auf einen Wert von $z = 370$ mm (Abbildung 4-40 d)). Die qualitativ ähnlichen Verläufe für den Gasvolumenstrom von $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min sind in Anhang F dargestellt.

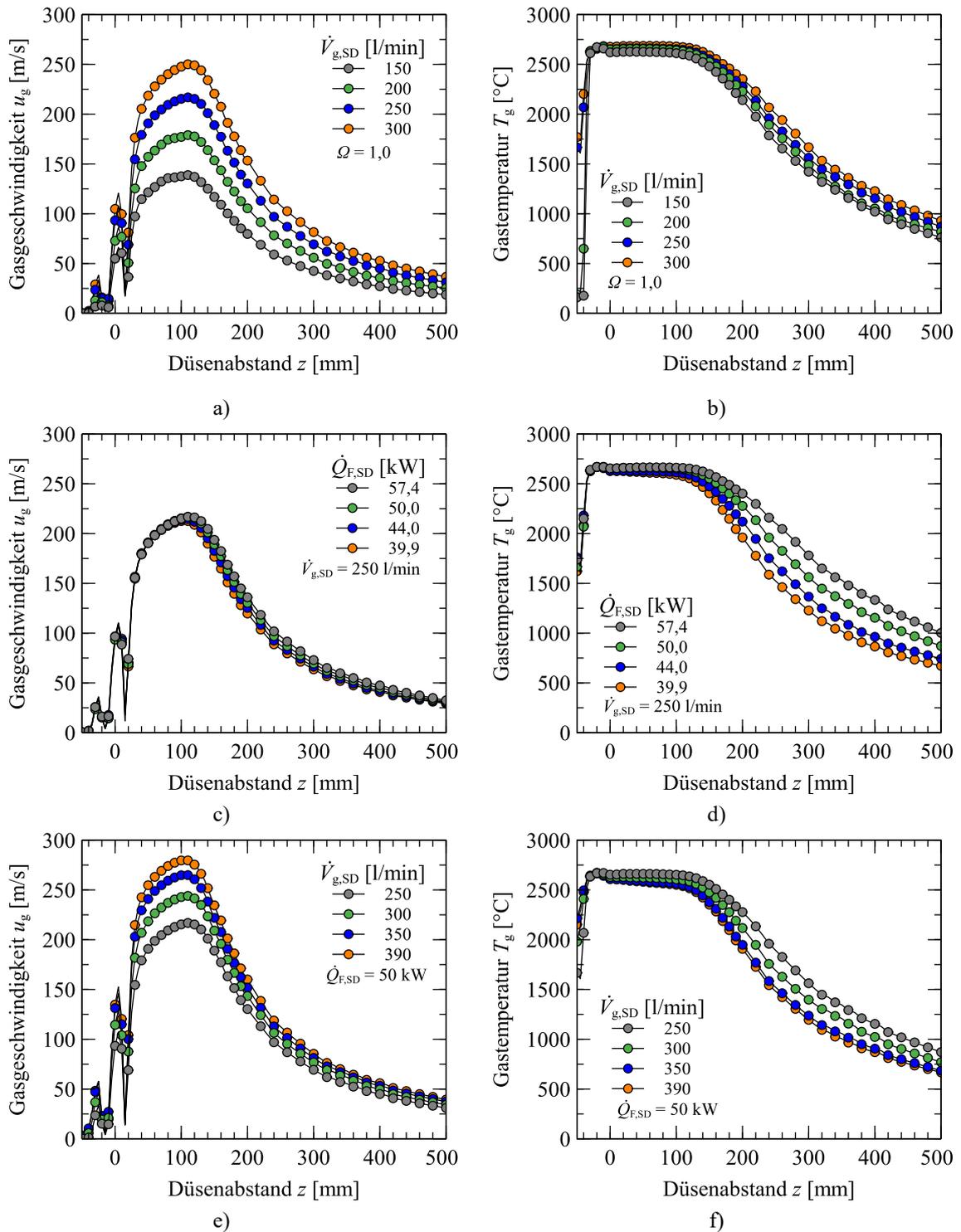


Abbildung 4-40: Berechneter Verlauf der Gasgeschwindigkeiten und -temperaturen im Teilmodell entlang der Symmetrieachse a)-b) Gasgeschwindigkeit u_g und -temperatur T_g in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ bei einem Ω -Wert von 1,0, c)-d) Gasgeschwindigkeit u_g und -temperatur T_g in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei einem Gasvolumenstrom $\dot{V}_{g,SD}$ von 250 l/min, e)-f) Gasgeschwindigkeit u_g und -temperatur T_g in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ bei einer Brennerleistung von $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW.

Bei der Variation des Gasvolumenstroms bei konstanter Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ steigen die maximalen Geschwindigkeiten von 217 m/s für $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ auf ein Maximum von 280 m/s für $\dot{V}_{g,SD} = 390 \text{ l/min}$. (Abbildung 4-40 e)) Die Temperatur sinkt mit steigendem Gasstrom und es kommt zu einer Reduzierung der heißen Zone unterhalb der Düse (Abbildung 4-40 f)). So verringert sich die Länge der Prozesszone, gemessen an der Temperaturgrenze $T > 1450 \text{ °C}$, von $z = 310 \text{ mm}$ für $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ auf $z = 250 \text{ mm}$ für $\dot{V}_{g,SD} = 390 \text{ l/min}$. Anzumerken ist hierbei der nahezu unveränderte Verlauf zwischen $\dot{V}_{g,SD} = 350 \text{ l/min}$ und $\dot{V}_{g,SD} = 390 \text{ l/min}$.

Auf Basis der berechneten Gaseigenschaften (Geschwindigkeit, Dichte) sowie experimentell ermittelter Parameter wurden die in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen dimensionslosen Prozesskennzahlen im Zerstäubungsbereich berechnet. Die aus den Simulationen sowie die experimentell ermittelten Parameter sind in Anhang G aufgeführt. Eine tabellarische Auflistung der so ermittelten Prozesskennzahlen aller Versuche befindet sich in Tabelle G-7 im Anhang. Dabei zeigt die mittlere Partikelgröße $D_{50,3}$ in Abhängigkeit der Gas-Weber-Zahl für die verschiedenen Versuche mit steigendem $We_{g,rel}$ einen abnehmenden Verlauf von 900 μm auf 350 μm (siehe Abbildung 4-41 a)). Die Reduzierung der Partikeldurchmesser nimmt mit zunehmender Weber-Zahl kontinuierlich ab. Auch zeigt die Darstellung, dass die Gas-Weber-Zahl bei den Versuchen mit höheren Gasströmungen zunimmt. Die Spanne b zeigt insgesamt einen Wertebereich von 1,7 bis 2,6 (Abbildung 4-41 b)). Es lässt sich mit zunehmender Gas-Weber-Zahl die Tendenz einer zunehmenden Spanne erkennen, was durch den linearen Fit verdeutlicht wird.

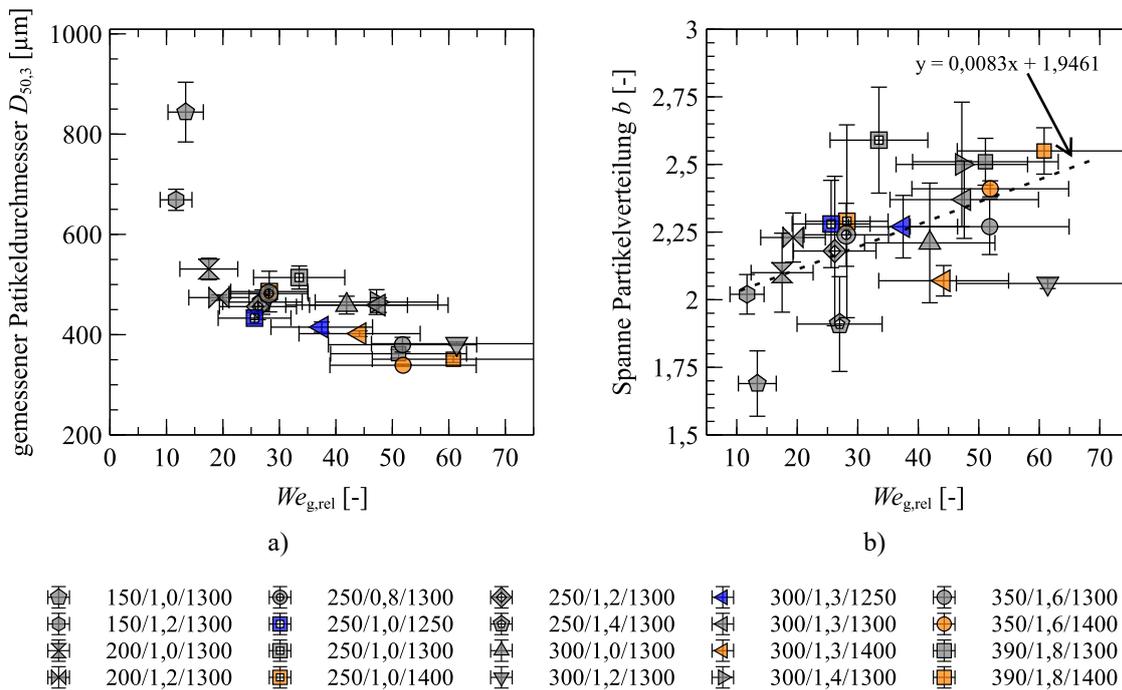


Abbildung 4-41: experimentell ermittelte Kennzahlen der durchgeführten Versuche ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega$ -Wert/ T_{Ofen}) in Abhängigkeit der berechneten Gas-Weber-Zahlen $We_{g,rel}$ a) mittlerer Partikeldurchmesser $D_{50,3}$ b) Spanne b der Partikelverteilung.

4.4.3 Berechnung der Schmelztemperatur am Zerstäubungspunkt

Für die Berechnung der Erwärmung der Glasschmelze im Bereich zwischen dem Blendenauslass des Ofens und dem angenommenem Zerstäubungspunkt wurde die in Abschnitt 3.7 erläuterte Vorgehensweise verwendet. Die Berechnung der ermittelten übertragenen Wärmeleistung sowie die daraus resultierende Temperatur der Schmelze wurde für alle Versuchseinstellungen durchgeführt und exemplarisch als grafischer Verlauf aufbereitet (siehe Abbildung 4-42). Dabei stellt die Abszisse die Position innerhalb des Düsensystems dar. Der Nullpunkt ($z = 0$ mm) entspricht dem Gasauslass der Sekundärdüse. Die linkseitige Ordinate stellt die resultierende Temperatur an der jeweiligen Position dar, während die rechtseitige Ordinate die Skala der sich ergebenden Nettowärmeleistung ist, welche auf das Glas übertragen wird.

Qualitativ zeigen alle Darstellungen, dass es stets zu einem Temperaturanstieg in der Schmelze kommt. In einzelnen Fällen kann es innerhalb der ersten 20-30 mm zu einer geringfügigen Temperaturniedrigung kommen (Abbildung 4-42 a)). Die Temperaturanstiege der exemplarisch abgebildeten Ergebnisse variieren von 176 K für Versuch 150/1,0/1300 (Abbildung 4-42 a)) bis zu 314 K für Versuch 390/1,8/1300 (Abbildung 4-42 b)). Die resultierenden Temperaturen am rechten Rand der Abbildungen stellen die finalen, für den Zerstäubungsprozess angenommenen Temperaturen der Schmelze dar. Der Verlauf der übertragenen Wärmeleistung zeigt bei allen Berechnungen jeweils zwei Einbrüche der übertragenen Leistung bei $z = -15$ mm und bei $z = 15$ mm. Die übertragene Leistung erreicht anschließend stets ein Maximum im Bereich von $z = 25$ mm bis $z = 50$ mm und fällt dann leicht ab, bleibt aber stets im positiven Bereich. Die Temperaturerhöhungen sämtlicher Versuche sind in Anhang H aufgeführt.

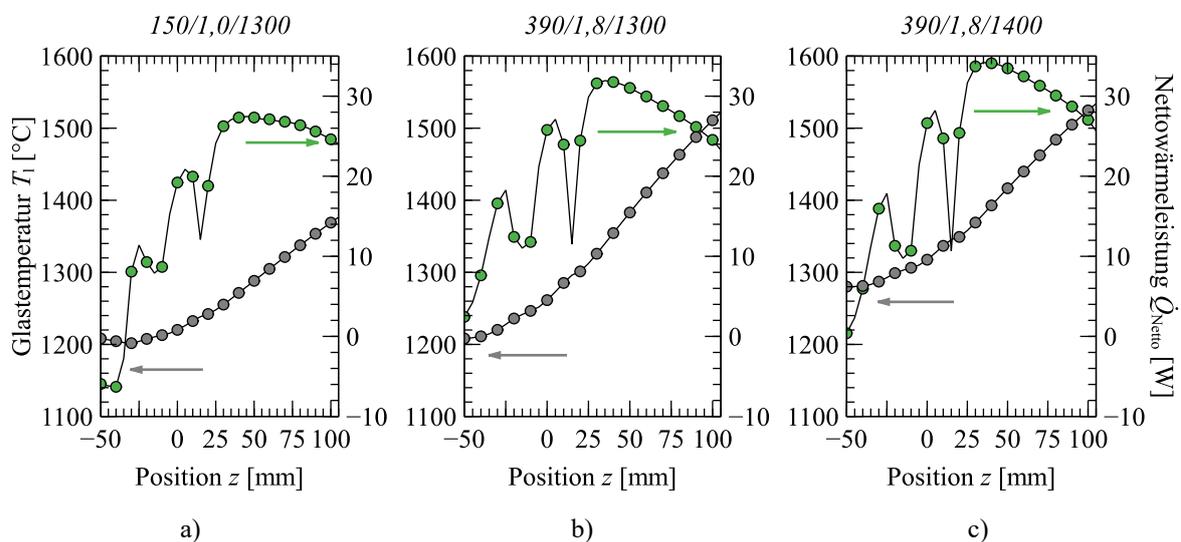


Abbildung 4-42: ortsabhängige Glastemperatur sowie übertragene Nettowärmeleistung \dot{Q}_{Netto} auf Basis der Verbrennungsmodellierung im Freistrahel sowie der gemessenen Glastemperaturen- und Strahldurchmessern. Ergebnisse für a) Versuch 150/1,0/1300 b) Versuch 390/1,8/1300 c) Versuch 390/1,8/1400.

Die berechneten Schmelztemperaturen dienen als Ausgangspunkt für die Tropfensimulation in Abschnitt 4.4.4 sowie die Anpassung der Korrelationen in Abschnitt 4.5.

4.4.4 Untersuchung des Tropfenverhaltens in der Gasströmung

Zur Simulation des Temperaturverlaufs von Tropfen in Gasströmungen wurden die Simulationsmodelle des Gesamtmodells für die Gasströme von $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min bis 390 l/min verwendet, um die Strömungseigenschaften und den Einfluss des Kühlturms zu berücksichtigen. Basierend auf Vorsimulationen wurden als Materialparameter der Tropfen für die Oberflächenspannung ein Wert von 0,175 N/m und für die Viskosität ein Wert von 0,5 Pa·s verwendet (siehe Anhang I). Als Werte für die Wärmekapazität und die Dichte der Schmelze wurden die Materialeigenschaften nach Abschnitt 4.1.1 verwendet. Für die Simulationen wurde als Starttemperatur T_0 jeweils der in Abschnitt 4.4.3 ermittelte Wert am Zerstäubungspunkt eingesetzt, welcher auch als Startpunkt für die Partikelsimulation diente. Als Vergleichskriterien wurde neben der maximal erreichten Tropfentemperatur die Verweilzeit der Tropfen oberhalb einer Temperatur von 1450 °C herangezogen. Alle ermittelten Werte sind zusätzlich in Tabelle I-10 gelistet.

Insgesamt zeigt sich bei allen Simulationen, dass sich die maximal erreichbare Temperatur mit zunehmendem Tropfendurchmesser reduziert (siehe Abbildung 4-43). Dafür steigt für größere Tropfen im Vergleich die Verweilzeit bei höheren Temperaturen. Bei den Temperaturverläufen der Tropfen für die Versuche mit $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C ergeben sich bei Tropfendurchmessern von 10 µm maximale Tropfentemperaturen von 2400 °C bis 2458 °C bei Verweilzeiten oberhalb von 1450 °C von 0,98 ms bis 1,43 ms. Dabei sinken sowohl Maximaltemperatur als auch Verweilzeit mit zunehmender Gasströmung. (Abbildung 4-43 a)). Mit zunehmendem Tropfendurchmesser sinken die maximalen Temperaturen auf Bereiche von 1993 °C bis 2044 °C bei Tropfendurchmesser von 50 µm bei jedoch höheren Verweilzeiten oberhalb von 1450 °C von 3,76 ms bis 4,50 ms. Bei den Versuchen mit $T_{\text{Ofen}} = 1400$ °C befinden sich die Werte in ähnlichen Bereichen mit Unterschieden von wenigen Kelvin bzw. nahezu identischen Verweilzeiten (Abbildung 4-43 b)).

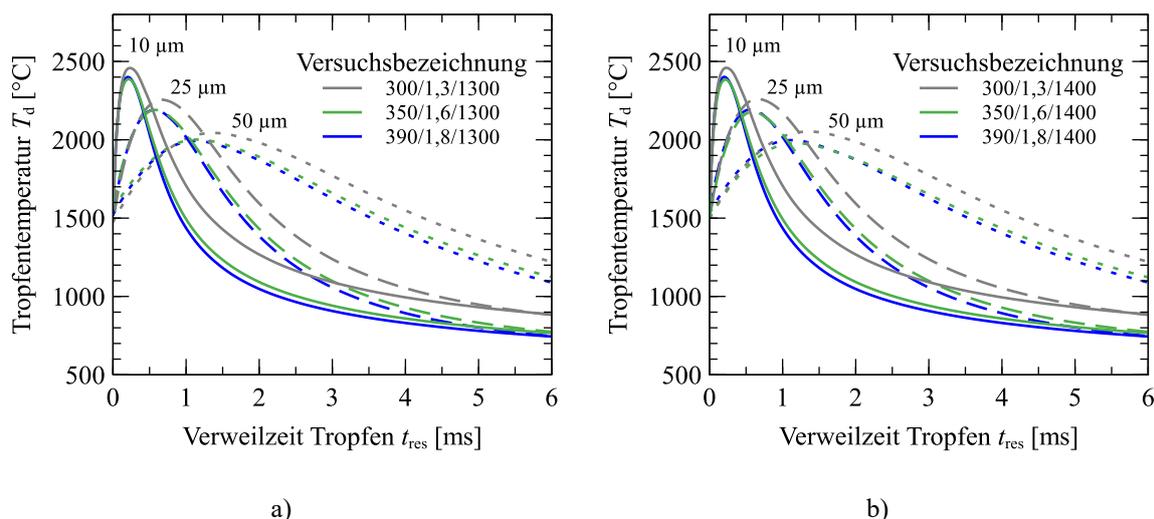


Abbildung 4-43: Temperaturverlauf T_d der simulierten Tropfen im Prozessbereich in Abhängigkeit der Verweilzeit t_{res} unterschiedlicher Tropfendurchmesser D_d für a) verschiedene Gaseinstellungen bei $T_{\text{Ofen}} = 1300$ °C b) verschiedene Gaseinstellungen bei $T_{\text{Ofen}} = 1400$ °C.

Zur Berücksichtigung möglicher Einflüsse auf den Temperaturverlauf der Tropfen durch den Sprühkegel bei der Zerstäubung wurde dieser exemplarisch für den Versuch 390/1,8/1400

variiert (Abbildung 4-44 a)). Dabei wurden Öffnungswinkel bis zu 60° für verschiedene Tropfengrößen simuliert. Da eine Eintrittsgeschwindigkeit der Tropfen von $u_0 = 1$ m/s jedoch keinerlei Änderungen erwarten ließ, wurde für diese Reihe ein Wert von $u_0 = 25$ m/s verwendet. Die Berechnungen zeigen, dass für Tropfendurchmesser von $D_d = 10$ μm sowohl Tropfentemperatur als auch Verweilzeit in Abhängigkeit des Sprühwinkels nahezu identisch sind. Mit zunehmendem Tropfendurchmesser reduziert sich die maximale Tropfentemperatur und es erhöht sich die Verweilzeit oberhalb 1450 $^\circ\text{C}$. Beim Vergleich der Simulation mit senkrechtem Einlass (0°) und $u_0 = 25$ m/s mit der Simulation bei $u_0 = 1$ m/s (Abbildung 4-43 b)) zeigt sich für $D_d = 10$ μm eine geringfügige Reduzierung der maximalen Tropfentemperatur um 8 K. Die Verweilzeit oberhalb von 1450 $^\circ\text{C}$ bleibt mit einer Differenz von $0,01$ ms nahezu konstant.

Aufgrund der Beobachtungen des oberhalb des angenommenen Zerstäubungspunktes einsetzenden Zerfalls mit steigendem Gasstrom (vgl. Abbildung 4-13) wurde der Verlauf der Tropfentemperatur bei einem um 50 mm nach oben verschobenen Zerstäubungspunkt für den Versuch *390/1,8/1400* berechnet (Abbildung 4-44 b)). Dieser zeigt für alle Tropfendurchmesser eine höhere Maximaltemperatur von 2132 $^\circ\text{C}$ ($D_d = 50$ μm) bis 2496 $^\circ\text{C}$ ($D_d = 10$ μm). Auch ergibt sich eine höhere Verweilzeit oberhalb von 1450 $^\circ\text{C}$.

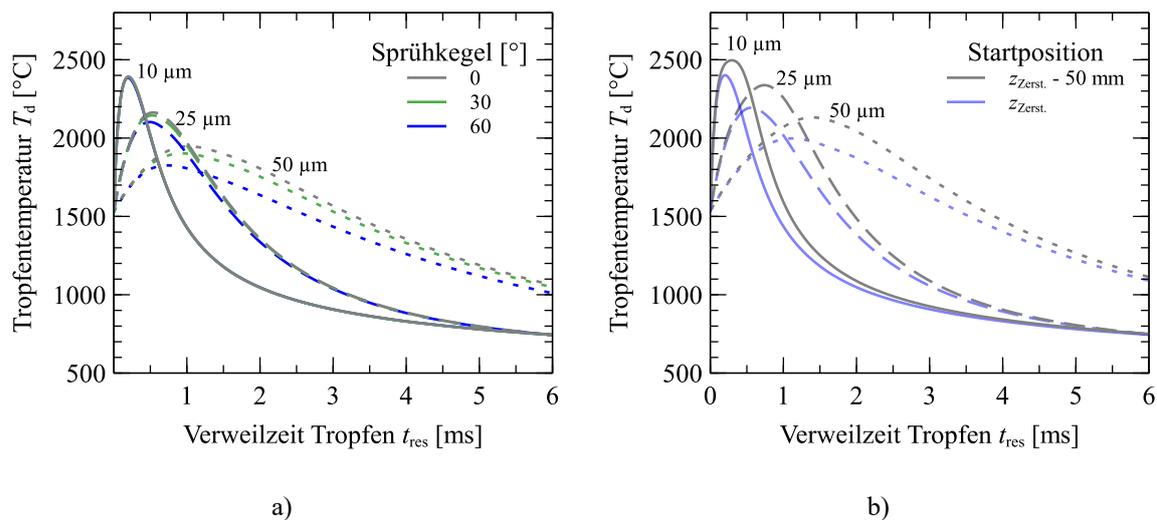


Abbildung 4-44: Temperaturverlauf T_d der simulierten Tropfen im Prozessbereich in Abhängigkeit der Verweilzeit t_{res} unterschiedlicher Tropfendurchmesser D_d für a) Variation des Sprühkegels bei einer Austrittsgeschwindigkeit von $u_0 = 25$ m/s für Versuch *390/1,8/1400* b) Verschiebung des Startpunktes der Tropfen vom angenommenen Zerstäubungspunkt um 50 mm nach oben für Versuch *390/1,8/1400*.

Um zu überprüfen, ob die Annahme einer vernachlässigbaren Wärmeleitung innerhalb der betrachteten Partikel zulässig ist, wurden Vergleichsrechnungen zur Bestimmung der Biot-Zahl Bi durchgeführt. Als Gasparameter wurden die berechneten Daten für den Versuch *390/1,8/1300* verwendet. Die benötigte Nußelt-Zahl der Tropfen wurde der softwareinternen Berechnung entnommen. Als mittlere Wärmeleitfähigkeiten wurden für das Gas $\lambda_g = 0,2$ W/(mK) und für die Glasschmelze ein effektiver Wert von $\lambda_l = 50$ W/(mK) angenommen. Dabei ergeben sich bei der Berechnung der Biot-Zahlen für Tropfendurchmesser von $D_d = 50$ μm bzw. $D_d = 10$ μm von maximal $Bi = 0,0082$ bzw. $Bi = 0,0059$ und liegen damit unterhalb des in der Literatur angegebenen Schwellwertes von $Bi = 0,01$ zur Vernachlässigung der Wärmeleitung im Tropfen [73,78].

Die Berechnung des Einflusses der Tropfengröße bzw. des Temperaturverlaufs auf den Sulfatgehalt nach Gleichung (4-4) ist in Abbildung 4-45 dargestellt. Die linke Ordinate stellt, ausgehend von 1 Gew.-%, den Verlauf des berechneten SO_3 -Anteils über die Verweilzeit der Tropfen dar. Die gestrichelten Verläufe sind die farblich jeweils zugehörigen Tropfentemperaturen T_d (rechte Ordinate). Als Ausgangsversuch wurden die Bedingungen nach Versuch 390/1,8/1400 verwendet. Es zeigt sich mit zunehmendem Tropfendurchmesser D_d eine langsamere Abnahme des Sulfatanteils. Für Tropfen mit einem Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ ergibt sich eine Reduzierung des Sulfatanteils auf 0,962 Gew.-% in 0,5 ms, während bei $D_d = 25\ \mu\text{m}$ nach 1 ms ein Wert von 0,993 Gew.-% vorliegt. Bei $50\ \mu\text{m}$ großen Tropfen kommt es lediglich zu einer geringfügigen Reduzierung auf 0,999 Gew.-%.

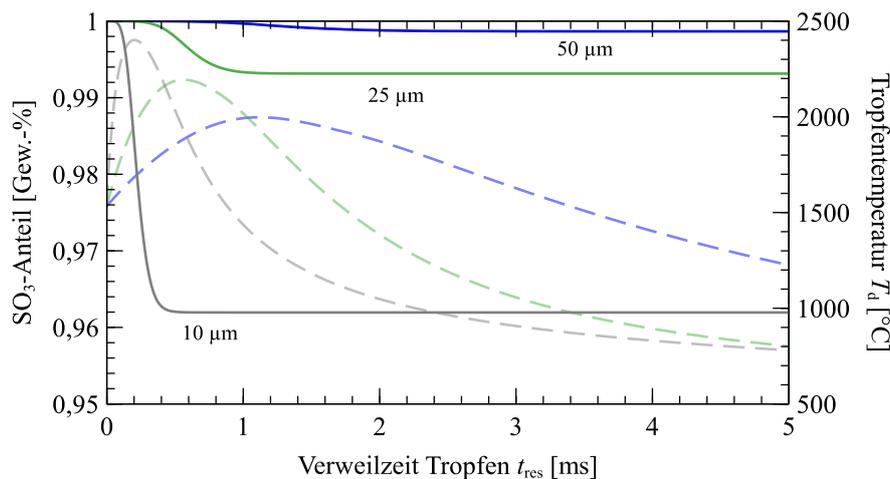


Abbildung 4-45: berechneter Sulfatgehalt (durchgezogen) sowie zugehöriger Temperaturverlauf (gestrichelt) in Abhängigkeit der Tropfendurchmesser D_d für die Versuchseinstellungen nach 390/1,8/1400.

4.5 Anwendung empirischer Gleichungen auf den Zerfallsprozess

Zur Untersuchung des Zerstäubungsprozesses wurden die gemessenen und berechneten Prozessparameter zur Parametrierung verschiedener empirischer Gleichungen für die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmesser $D_{50,3}$ aus der Literatur herangezogen. Dadurch soll deren Anwendbarkeit auf den untersuchten Prozess überprüft und die Abweichungen von Modell und Experiment untereinander verglichen werden. Zur Umsetzung wurden die freien Prozessparameter der jeweiligen Korrelation mittels nichtlinearer Regression angepasst.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, wurde in allen vorgestellten Gleichungen der Referenzdurchmesser D_0 als Auslassdurchmesser der Schmelzzuführung definiert. Allerdings hat sich im Rahmen der Versuche gezeigt, dass sich der Glasstrang bis nach der Durchquerung des Düsensystems stark einschnürt und daher teilweise nur noch ein Drittel des ursprünglichen Durchmessers besitzt (vgl. Abschnitt 4.2.1). Daher wurde für die Anpassung der Korrelationen der durch Videoaufnahmen ermittelte Schmelzdurchmesser D_1 unterhalb der Düse verwendet. Die experimentell ermittelten Parameter befinden sich in Tabelle G-5.

Die aus den Simulationen ermittelten Parameter wurden gemäß dem Vorgehen aus Abschnitt 3.6.1 bestimmt und sind in Tabelle G-6 gelistet.

Zum Vergleich der angepassten Korrelationen wurden die experimentell ermittelten Partikeldurchmesser $D_{50,3}$ auf der Abszisse den mittels Regression berechneten Partikeldurchmesser auf der Ordinate gegenübergestellt (siehe Abbildung 4-46). Dies bedeutet, dass die verwendete Gleichung umso besser mit den Messwerten übereinstimmt, je näher diese auf der eingezeichneten Diagonalen liegen. Die für die jeweiligen Gleichungen ermittelten Koeffizienten sind in Tabelle 4-5, zusammen mit der sich final ergebenden Residuenquadratsumme (SQR), gelistet.

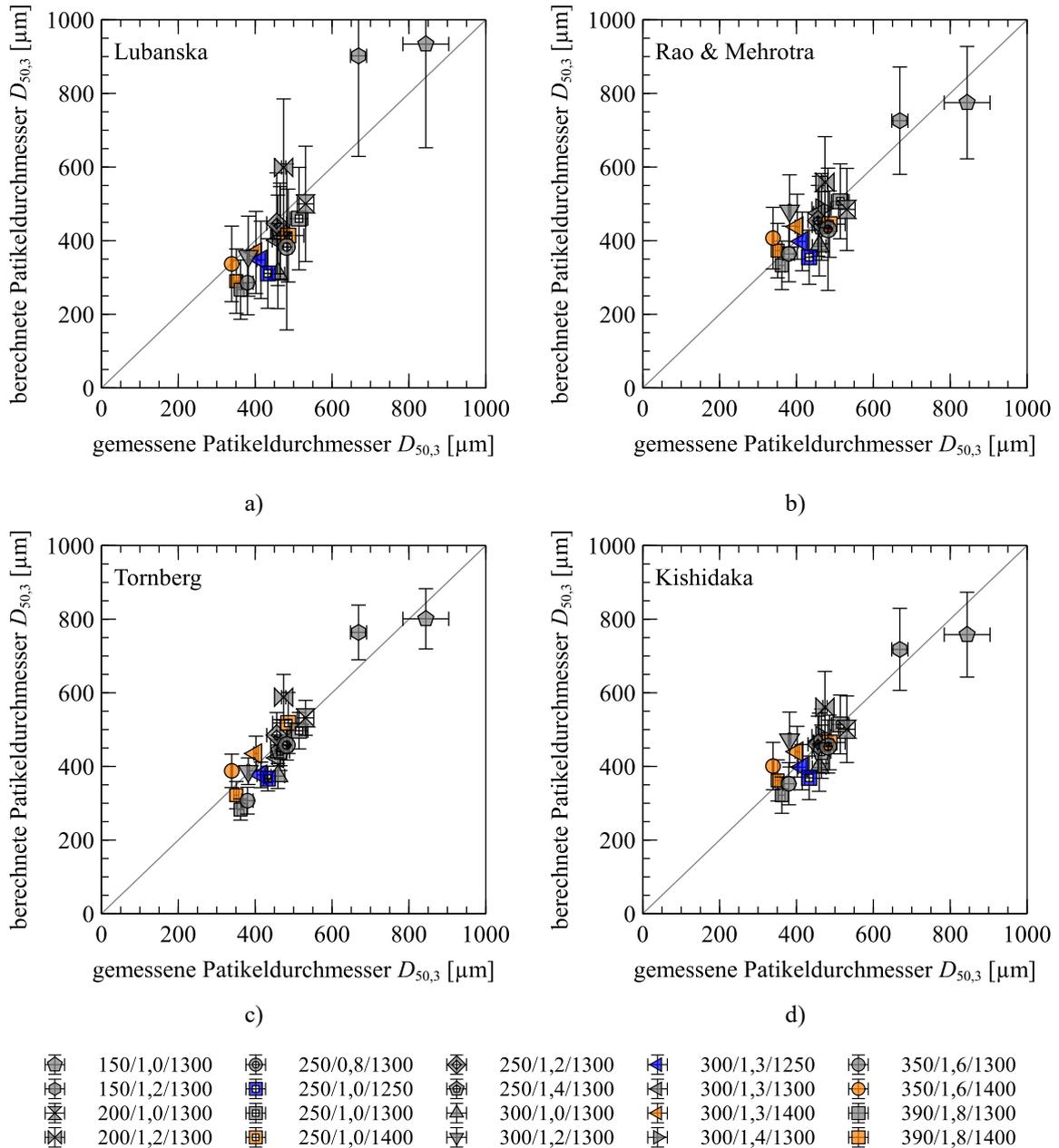


Abbildung 4-46: Vergleich von berechneten Partikelgrößen mit Versuchsergebnissen durch verschiedene Korrelationen aus der Literatur mit $D_0 = D_1 (\dot{V}_{g,SD}/\Omega\text{-Wert}/T_{Ofen})$. a) nach Lubanska b) nach Rao & Mehrotra c) nach Tornberg d) nach Kishidaka.

Für die Ergebnisse zur Korrelation nach Lubanska zeigt sich, dass sich mit einem ermittelten Korrelationsfaktor von $C = 492,18$ eine tendenzielle Unterschätzung der berechneten Partikeldurchmesser bei höheren Gasströmen ($\dot{V}_{g,SD} > 200$ l/min) ergibt, während die Ergebnisse unterhalb von 200 l/min Wertes tendenziell überschätzt werden (Abbildung 4-46 a)). Bei den restlichen Korrelationen liegen die einzelnen Werte gleichmäßig ober- und unterhalb der Diagonalen verteilt.

Die Betrachtung des SQR -Wertes in Tabelle 4-5 zeigt, dass die Korrelation nach Lubanska mit einem Wert von $16,89 \cdot 10^{-8}$ den höchsten Wert aufweist. Die geringste Fehlerquadratsumme ergibt sich mit der Korrelation nach Kishidaka mit einem Wert von $4,48 \cdot 10^{-8}$. Die Werte für die Berechnungen nach Rao und Mehrotra bzw. Tornberg liegen mit Werten von $5,21 \cdot 10^{-8}$ bzw. $5,76 \cdot 10^{-8}$ dazwischen.

Vergleichend zu den oben beschriebenen Annahmen eines modifizierten Strahldurchmessers ($D_0 = D_I$) wurden analoge Berechnungen mit den verschiedenen Korrelationen für den in der Literatur definierten Durchmesser als Austrittsdurchmesser der Schmelze D_{Blende} durchgeführt. Im vorliegenden Fall entspricht dies einem Wert von 3,5 mm. Die ermittelten SQR -Werte sind bei der Korrelation nach Lubanska um 28 % höher, während sich die Werte von Rao & Mehrotra, Tornberg und Kishidaka nur geringfügig oder gar nicht ändern (Tabelle 4-5). Der Vergleich von berechneten und gemessenen Partikeldurchmessern unter Verwendung von $D_0 = 3,5$ mm befindet sich in Anhang J.

Tabelle 4-5: Ermittelte empirische Koeffizienten der Korrelationen zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße sowie die zugehörige Residuenquadratsumme (SQR) für die experimentell ermittelten Strahldurchmesser und einem konstanten Blendendurchmesser.

Modell nach	$D_0 = D_I$		$D_0 = 3,5$ mm (D_{Blende})	
	Parameter	SQR	Parameter	SQR
Lubanska	$C = 492,18$	$16,89e-8$	$C = 287,07$	$21,56e-8$
Rao & Mehrotra	$C_R = 41,59;$ $m_R = 0,33$	$5,21e-8$	$C_R = 7,67;$ $m_R = 0,26$	$4,97e-8$
Tornberg	$a_{Tb} = 1,62;$ $b_{Tb} = 0,33$	$5,76e-8$	$a_{Tb} = 1,62;$ $b_{Tb} = 0,33$	$5,76e-8$
Kishidaka	$K_{Ki} = 37,46;$ $A_{Ki} = -0,25;$ $B_{Ki} = -0,20;$ $C_{Ki} = -0,14$	$4,48e-8$	$K_{Ki} = 27,06;$ $A_{Ki} = -0,23;$ $B_{Ki} = -0,23;$ $C_{Ki} = -0,03$	$4,51e-8$

Ausgehend von den berechneten Koeffizienten wurde eine Abschätzung notwendiger Prozessparameter durchgeführt, um entsprechende $D_{50,3}$ -Werte im untersuchten Prozess zu erhalten (Abbildung 4-47). Da sowohl die Gasgeschwindigkeit als auch die Viskosität ausschlaggebend für Zerstäubungsprozesse sind, wurden diese unabhängig voneinander variiert, die resultierende mittlere Partikelgröße berechnet und die verschiedenen betrachteten Korrelationen miteinander verglichen. Die Gasgeschwindigkeit wurde dabei bis auf Werte von $u_g = 3000$ m/s erhöht und die dynamische Viskosität bis auf $\eta_l = 0,001$ Pa·s reduziert, was in etwa dem Wert von Wasser bei Raumtemperatur entspricht. Die restlichen Prozessparameter bzw. Materialeigenschaften entstammen dem Versuch 390/1,8/1400, da

dieser sowohl ein gutes Zerstäubungsverhalten als auch die höchste Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln aufweist. Als Referenzwert ist im Diagramm jeweils die Ebene mit einer mittleren Partikelgröße von $13\ \mu\text{m}$ eingezeichnet.

Qualitativ zeigen die drei Korrelationen von Lubanska, Rao & Mehrotra sowie Kishidaka ein ähnliches Verhalten mit jeweils sinkenden Partikeldurchmessern bei steigenden Gasgeschwindigkeiten bzw. geringeren Viskositätswerten (Abbildung 4-47 a), b) und d)). Die berechneten Werte der Lubanska-Korrelation sind geringer als von Rao & Mehrotra bzw. Kishidaka. So wird im betrachteten Bereich der Prozessparameter die Schnittlinie mit der $13\ \mu\text{m}$ Ebene bei einer Viskosität von $\eta_l = 0,1\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ mit der maximal variierten Gasgeschwindigkeit (3000 m/s) erreicht.

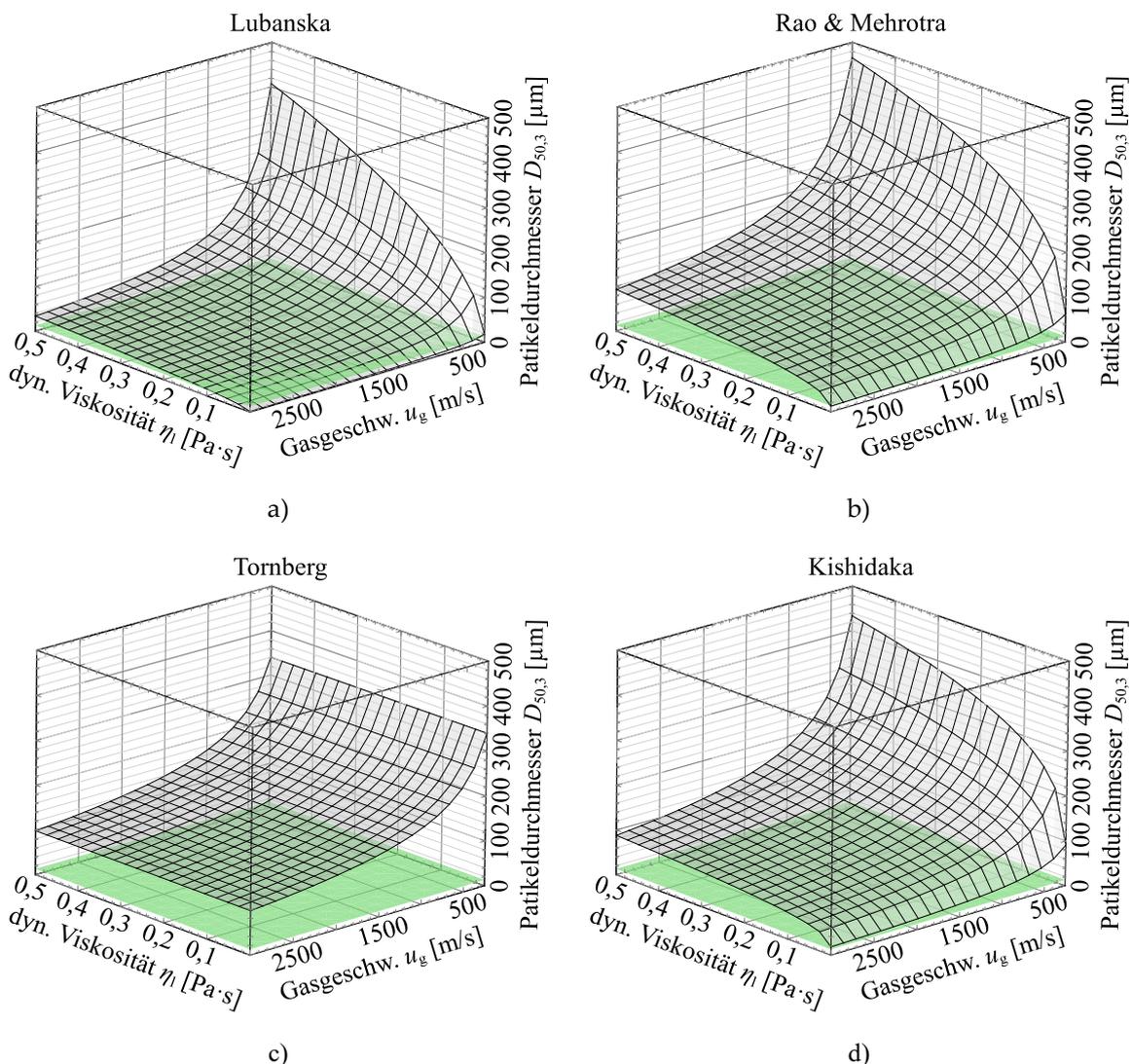


Abbildung 4-47: Theoretische mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit von Gasgeschwindigkeit und Schmelzviskosität anhand verschiedener empirischer Korrelationen. Die restlichen Prozessparameter wurden entsprechend Versuch 390/1,8/1400 festgelegt. Die Partikelgröße von $13\ \mu\text{m}$ ist durch die grüne Ebene gekennzeichnet a) nach Lubanska b) nach Rao & Mehrotra c) nach Tornberg d) nach Kishidaka.

Der Wertebereich der Korrelationen von Rao & Mehrotra als auch von Kishidaka zeigt dagegen, dass im betrachteten Parameterbereich in keinem Fall der Partikeldurchmesser von

13 μm erreicht wird. Die Korrelation von Tornberg weist zwar eine Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit auf, jedoch ist kein Einfluss der Viskosität erkennbar (siehe Abbildung 4-47 c)). Die Abschätzungen für $D_0 = 3,5 \text{ mm}$ befinden sich in Anhang J.

Neben einer potenziellen Optimierung der Materialparameter wurde der Einfluss des Strahldurchmessers D_1 auf die resultierende Partikelgröße betrachtet (siehe Abbildung 4-48). Der Strahldurchmesser wurde von 2 mm bis 1 μm variiert. Die restlichen Prozessparameter bzw. Materialeigenschaften entstammen dem Versuch 390/1,8/1400. Die Korrelationen von Lubanska, Rao & Mehrotra sowie Kishidaka weisen einen qualitativ ähnlichen Verlauf auf und ergeben für Strahldurchmesser $< 0,5 \text{ mm}$ ähnliche Partikelgrößen mit Werten von $D_{50,3} = 200 \mu\text{m}$ und kleiner. Im Bereich größerer Strahldurchmesser werden nach Lubanska geringere Partikelgrößen mit Unterschieden bis etwa 130 μm für $D_1 = 2 \text{ mm}$ erreicht. Die Korrelation nach Tornberg zeigt keinen Einfluss durch die Variation des Strahldurchmessers. Bei der Untersuchung der theoretischen Strahldurchmesser für Werte von $D_{50,3} = 13 \mu\text{m}$ würden nach den Korrelationen Strahldurchmesser im Bereich von 3 μm bis 7 μm notwendig sein und wären damit kleiner als die mittlere Zielgröße der Partikel.

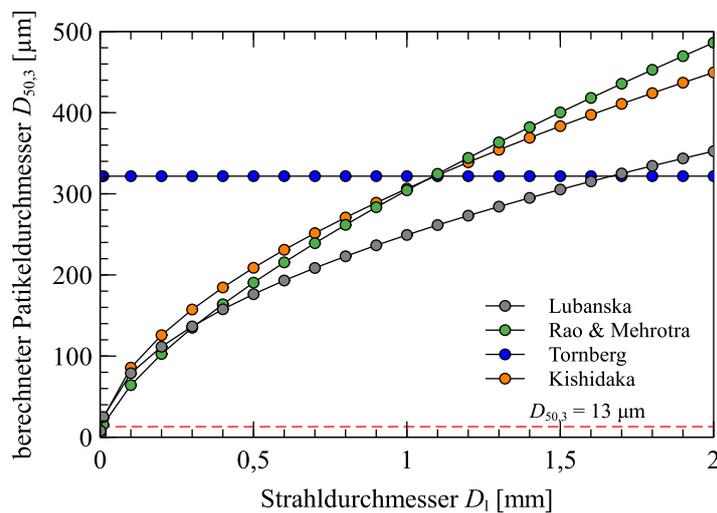


Abbildung 4-48: Theoretische mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit des Strahldurchmessers der Schmelze D_1 anhand verschiedener empirischer Korrelationen. Die restlichen Prozessparameter wurden entsprechend Versuch 390/1,8/1400 festgelegt.

5. Diskussion

Die Ergebnisse der verschiedenen Teilaspekte der Prozessentwicklung werden nachfolgend diskutiert und eingeordnet. Auch werden jeweils Einschätzungen zu weiteren Entwicklungsmöglichkeiten auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse beschrieben.

5.1 Entwicklung des Modellglases

Ein erstes Ziel der Arbeit war es, ein niedrigviskoses Glas zu entwickeln, welches durch eine Zugabe von Blähmitteln eine Ausbildung von Mikrohohlglaskugeln ermöglicht. Durch die Berechnung der Hochtemperatur-Glaseigenschaften konnte eine Glaszusammensetzung entwickelt werden, welche eine Viskosität von 100 mPa·s bei 1400 °C erreicht (siehe Abbildung 5-1). Realisiert wurde dies durch Erhöhung der Alkalien- und Boranteile. Im Vergleich zu „handelsüblichen“ Glaszusammensetzungen aus der Literatur [146,147] hat die entwickelte Glaszusammensetzung eine merklich geringere Viskosität, was deren Zerstäubungsfähigkeit begünstigt. Im Vergleich zu Aluminiumschmelzen oder Wasser (etwa 1 mPa·s bei Raumtemperatur) ist das Modellglas jedoch deutlich viskoser.

Eine weitere Reduzierung der Viskosität des Glases wäre potenziell durch eine Erhöhung des Boroxid- bzw. Alkali-Anteils möglich. Es wurden jedoch bereits die aus der Literatur angegebenen Bereiche an Alkalien (20 Gew.-%) und Boroxid (30 Gew.-%) für Gläser zur Herstellung von Mikrohohlglaskugeln erreicht [2,34]. Auch wurde zur Reduzierung der Viskosität bereits der vorgeschlagene SiO₂-Anteil von 60 Gew.-% unterschritten. Inwiefern sich dies auf die Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln auswirkt, wurde im Rahmen der durchgeführten Versuche nicht ersichtlich. Allerdings deutet die Literatur darauf hin, dass ein zusätzlicher Boroxid- und Alkalien-Anteil bzw. weiter reduzierter SiO₂-Anteil eine schlechtere Ausbildung bzw. niedrigere Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln zur Folge haben kann. [34]

Im Hinblick auf den Vergleich der verwendeten Berechnungssoftware zur Entwicklung der Glaszusammensetzung mit der mittels Rotationsviskosimetrie durchgeführten Messung zeigte sich mit zunehmender Temperatur eine erhöhte Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten. Eine mögliche Ursache dazu könnte eine unzureichende Datenlage im Bereich der berechneten Glaszusammensetzung in der Software SciGlass[®] sein.

Die Löslichkeitsgrenze des für das Ausformen der Mikrohohlglaskugeln benötigten Blähmittels (Na₂SO₄) wurde untersucht, um die Bildung von Sulfatgalle an der Schmelzoberfläche durch eine Übersättigung an Sulfat zu vermeiden. Die Untersuchung der Löslichkeitsgrenze an SO₃ ergab einen maximalen Wert im Bereich von 1,0 – 1,5 Gew.-%. Dies entspricht einem molaren SO₃-Anteil von 0,82 – 1,24 mol% und stimmt mit Untersuchungen unterschiedlicher Borosilikatgläser mit hohem Alkalianteil überein, für welche Löslichkeitsgrenzen bis etwa 1,4 Gew.-% [111] bzw. 1,2 Gew.-% [110] angeben. Auch Bobkova und Trusova [103] beschreiben einen ähnlichen Bereich für Natriumsilikatgläser.

Die thermische Analyse des Modellglases mittels STA zeigt einen Sprung des DTA-Signals bei etwa 1450 °C für die Proben mit zusätzlichem Na₂SO₄ als Blähmittel im Vergleich zu Referenzproben ohne zusätzliches Blähmittel (siehe Abbildung 4-7). Dies entspricht dem

Läutertemperaturbereich aus der Literatur für die Sulfat-Zersetzung [101,105] und wurde daher als Referenztemperatur für die Gasbildung verwendet.

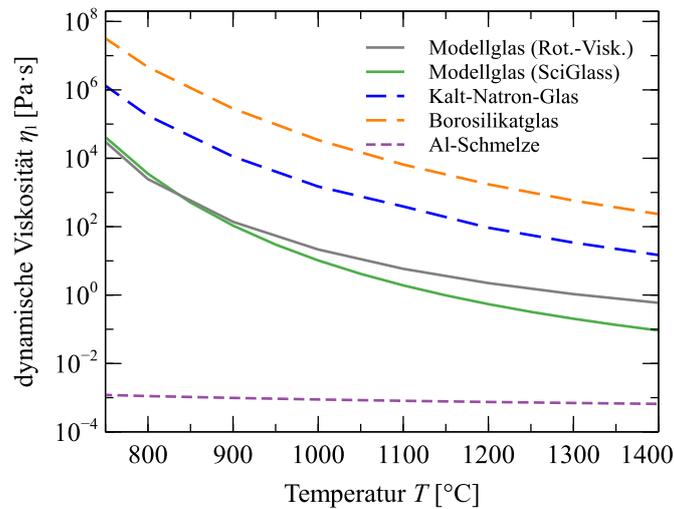


Abbildung 5-1: Vergleich der Viskositätskurven des verwendeten Modellglases mittels Berechnung (SciGlass[®], grün) und Labormessung (Rotationsviskosimetrie, grau) sowie zum Vergleich Kalk-Natron-Glas DGG1 (blau) [146], Borosilikat KG33 (orange) [147] und geschmolzenes Aluminium (violett) [148].

Bei Untersuchungen vorgeschmolzener Gläser in Labortiegeln zeigte sich ab Temperaturen von 1200 °C und Haltezeiten von 45 min eine erste Reduzierung des SO₃-Anteils von 1 Gew.-% auf 0,8 Gew.-% (vgl. Abbildung 4-8). Daraus folgt, dass bereits ab 1200 °C eine merkliche Gasbildung stattfindet, welche mit steigender Temperatur beschleunigt auftritt. Untersuchungen von Lenoir et al. [112] decken sich qualitativ mit diesen Untersuchungen. Auch zeigte eine Auftragung der Zeitkonstante zur Berechnung des zeitabhängigen Sulfatgehalts über die Temperatur, dass es sich hierbei um ein Verhalten gemäß der Arrhenius-Gleichung handelt. Als Ursache dafür lässt sich die Verschiebung des Gleichgewichts bei steigenden Temperaturen in Richtung der gebildeten Gase SO₂ und O₂ nach Gleichung (2-49) anführen. Dass bereits ab 1200 °C Verluste des Blähmittels vorliegen, kann auch mit dem hohen Anteil an SO₃ von theoretisch 1 Gew.-% zusammenhängen, da die Übersättigung mit steigendem Sulfat-Anteil in der Schmelze schneller erreicht wird und es somit früher zu einer verstärkten Gasbildung kommt.

Die erfolgreiche Durchführung der Blähversuche auf Pulverbasis in Abschnitt 3.2 bzw. 4.1.4 zeigten abschließend, dass die verwendete Glaszusammensetzung zur Herstellung von MHGK prinzipiell geeignet ist.

5.2 Versuchsaufbau

Für die Untersuchung des Herstellungsprozesses von Mikrohohlglaskugeln war es das Ziel, einen Versuchsstand aufzubauen, bei welchem die Zerstäubungsversuche durchgeführt und sowohl der Prozess als auch die gebildeten Partikel untersucht werden können.

Durch die verwendeten Temperaturprofile konnte das verwendete Glasgemenge vollständig aufgeschmolzen werden, ohne einen kritischen Verlust an Blähmittel, Boroxid oder Alkalien zu verzeichnen. Dies zeigen Messungen mittels RFA in Tabelle 4-3, welche lediglich für

$T_{\text{Ofen}} = 1400 \text{ °C}$ eine geringfügige Reduzierung des SO_3 -Anteils auf etwa 0,9 Gew.-% aufweisen. Die innerhalb der Schmelze gemessenen Temperaturen von 1175 °C ($T_{\text{Ofen}} = 1250 \text{ °C}$) bis 1300 °C ($T_{\text{Ofen}} = 1400 \text{ °C}$) in Abbildung 4-5 zeigen, dass bereits Temperaturen von 1175 °C zum Aufschmelzen des Glasgemenges ausreichen und durch die geringen Temperaturen ein vorzeitiges Ausgasen des Blähmittels vor der Versuchsdurchführung verhindert werden kann, sodass dieses für den Blähprozess der Schmelztropfen zu MHGK zur Verfügung steht.

Während der Versuchsdurchführungen zeigte sich, dass die beiden Regelkreise zum Beheizen von Schmelzbereich und Drain nicht komplett unabhängig regelbar sind. Die maximal erreichbare Temperatur am Drain wurde durch die Temperatur im Schmelzbereich begrenzt. Ein Grund dafür ist ein hoher Wärmeverlust des Drains, welcher durch die Beheizung des Schmelzbereichs teilweise kompensiert wurde. Diese Kopplung limitierte die Wahl der verwendeten Temperaturniveaus auf die Werte nach Tabelle 3-2. Die direkte Messung der Temperatur in der auslaufenden Glasschmelze unterhalb der Blende mittels Thermoelemente erwies sich als qualitativ gut anwendbare Messmethode, bei welcher jedoch eine präzise Positionierung ausschlaggebend ist, um vergleichbare Messwerte zu erhalten. Ein wesentlicher Nachteil des Messsystems ist, dass die Messungen in separaten Versuchen durchgeführt werden mussten.

Das zur Beobachtung des Zerfallsprozesses verwendete Flammstutz-Analysetool konnte gut zur optischen Untersuchung des Zerfallsprozesses verwendet werden. Aufgrund der stark schwankenden Tropfenbildung und der damit geringen Anzahl an verwertbaren Datensätzen durch die Auswertesoftware war es jedoch nicht möglich, ausreichende Daten zur Untersuchung von Partikelgeschwindigkeit und -temperaturen zu erheben.

Die Kühlung der Heißgase im Anschluss an die Zerstäubung mittels Wasserfilm lieferte eine gute Kühlwirkung und half, Partikel, welche durch Verwirbelungen im Turm an dessen Wand geleitet wurden, im Wasser zu binden und abzutrennen. Durch das Sammeln der Proben in Wasser konnten die gebildeten Mikrohohlglaskugeln effektiv von den restlichen Partikeln getrennt werden. Die Form des Kühlturms bietet jedoch Optimierungspotenzial. Durch die Simulationen und eigenen Beobachtungen während der Versuche konnte die Bildung von Verwirbelungen sowie aufwärts gerichteten Rückströmungen festgestellt werden. Die konusförmige Verengung am Ausgang wirkt als Strömungswiderstand und bewirkt diesen Effekt. Das Anlegen eines Unterdrucks am Auslass durch beispielsweise ein Absaugsystem für die Partikel könnte eine Verbesserung bewirken.

5.3 Bewertung der Prozessmodellierung

Zur Analyse des Prozesses und Ermittlung unterschiedlicher Prozessparameter war es ein Teilziel der Arbeit, ein Simulationsmodell des Verbrennungsprozesses zu entwickeln sowie dessen Validierung mit Vergleichsmessungen am Versuchsstand. Auch sollte der Temperaturverlauf der Tropfen innerhalb des Prozesses modelliert werden.

Das verwendete Gesamtmodell des Zerstäubers besteht aus etwa zwei Millionen diskreten Elementen. Die Rechenzeit pro Simulation betrug 100 Stunden und mehr. Wichtige Kernaussagen der Untersuchungen konnten mit Hilfe der Simulation bestätigt sowie experimentell nicht bestimmbare Parameter dadurch abgeschätzt werden. Die Simulationsergebnisse zeigen

im Vergleich mit den Messungen ein nachvollziehbares Abbild des Strömungsverhaltens im Zerstäubungsbereich. Vergleichsmessungen zur Gasgeschwindigkeit lieferten sowohl im Nah- als auch Fernbereich des Düsensystems übereinstimmende Ergebnisse. Die Vergleichsmessung der Gastemperatur ergab ähnliche Werte zur Simulation, wobei potenzielle Fehlerquellen wie thermische Abstrahlung oder die Wärmeleitung durch das Thermoelement berücksichtigt werden müssen. Qualitativ sind die Werte jedoch plausibel, was zeigt, dass durch die Berücksichtigung der Verbrennungsreaktion in der Simulation eine gute Abschätzung der Temperaturverteilung erzielt werden konnte. Die maximalen Gastemperaturen von bis zu knapp 2700 °C für Methan/Sauerstoff-Flammen stimmen mit Literaturangaben überein [149].

Die Bestimmung der Glastemperatur im Zerstäubungsprozess wurde mittels eines vereinfachten Modells des Schmelzstrahls realisiert. Dazu wurden Vereinfachungen zur Wärmeleitung innerhalb der Schmelze sowie der verwendeten Eigenschaften der Gasströmung getroffen. Nach den durchgeführten Berechnungen kommt es, je nach Starttemperatur, Gasparameter und Schmelzmassenstrom zu Temperaturerhöhungen bis 350 K, was einerseits eine starke Erhitzung darstellt. Andererseits wird der Schmelzstrom von Gastemperaturen von über 2500 °C mit Geschwindigkeiten von teils mehreren hundert Metern pro Sekunde umströmt, was einen hohen konvektiven Wärmeeintrag zur Folge hat. Eine Verbesserung der Genauigkeit des Modells wäre durch eine Berücksichtigung der radialen Wärmeverteilung innerhalb des Schmelzstrahls zu erwarten, was jedoch einen erheblichen Zusatzaufwand mit sich bringt.

Die Ergebnisse zur Tropfensimulation zeigen für größere Tropfen einen trägeren Temperaturverlauf, was in geringeren Maximaltemperaturen resultiert. Jedoch ist ihre Abkühlrate ebenfalls geringer, weswegen ihre „höheren“ Temperaturen über einen längeren Zeitraum erhalten bleiben, als es bei kleineren Partikeln der Fall ist. Die maximalen Tropfentemperaturen befinden sich dabei im Bereich von etwa 2450 °C bis 2500 °C, was für den Blähprozess eine ausreichende Überhitzung darstellt. Zur Legitimation der Vereinfachung einer homogenen Tropfentemperatur zeigte die Berechnung der Biot-Zahl für die größten und damit thermisch trägsten Tropfen der Simulationen ($D_p = 50 \mu\text{m}$) Werte von maximal 0,0082. Damit liegen diese unterhalb des kritischen Wertes aus der Literatur und die Vernachlässigung des internen Wärmetransports im Tropfen ist somit zulässig.

Aufgrund der Größe des Modells von einer realen Höhe von über 1,5 m und Auslassgeometrien von 0,75 mm mit entsprechend feinerer Vernetzung zeigte sich eine Multiskalenproblematik, welche eine feinere Vernetzung nur beschränkt zuließ. Dies geht mit potenziellen Einbußen der Genauigkeit der berechneten Absolutwerte einher. Aufgrund der schlüssigen Zusammenhänge der berechneten Ergebnisse im Zusammenhang mit den Versuchsergebnissen konnte jedoch gezeigt werden, dass wichtige Kernaussagen der Untersuchungen zu den Einflussfaktoren (Gasgeschwindigkeit und -temperatur) auf den Prozess nicht beeinträchtigt wurden.

Eine Optimierung der Prozesssimulation sollte einerseits durch die Verwendung von „Coupled solver“ möglich sein, was aufgrund unzureichender Rechenleistung bei der verwendeten Elementzahl im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Zur Verbesserung des Modells selbst wäre eine Erweiterung um eine Zweiphasenmodellierung sinnvoll, um die Wirkung der Scherkräfte zwischen Heißgas und Glasschmelze zu erfassen. In einem

Dreiphasenmodell könnte zusätzlich der Blähprozesses der gebildeten Tropfen zur Kugel abgebildet werden, bedürfte aber tiefergehender Kenntnisse zum Gasbildungs- und Diffusionsverhalten in den entsprechenden Schmelzen.

5.4 Ergebnisbewertung des Zerstäubungsprozesses

Eine zentrale Fragestellung der Arbeit ist die Möglichkeit der Zerstäubung von Glasschmelzen zur Herstellung von Mikrohohlglaskugeln. Im Rahmen der Prozessentwicklung bildeten sich der Gasvolumenstrom, die Gasmischung sowie die Temperatur der Schmelze als wichtige Prozessparameter heraus, deren Einfluss auf die Partikelgröße und -morphologie untersucht wurde. Auch sollte auf Basis der Experimente und empirischen Gleichungen abgeschätzt werden, wie sich Prozessparameter für potenzielle Optimierungen auf den Zerstäubungsprozess auswirken und was dies für den Prozess selbst bedeutet.

Bei den visuellen Analysen des Zerfallsprozesses zeigte sich mit zunehmendem Düsenabstand eine stärker werdende Aufwellung des Schmelzstrahls, wobei diese bei geringeren Gasströmen (150 l/min bis 200 l/min) erst ab einem Düsenabstand von etwa 80 mm beobachtet wurden. Mit zunehmendem Gasstrom wurde dies bereits bei einem Abstand von 40 mm beobachtet. Auch kommt es mit zunehmendem Düsenabstand zu einer Reduzierung des Strahldurchmessers sowie lokalen Ansammlungen der Schmelze (siehe Abbildung 4-13). Dieser Zerfallsprozess entspricht nach Dumouchel [59] dem nicht-achsensymmetrischen Rayleigh-Zerfall, dem eine Weber-Zahl im Bereich bis 25 zuzuordnen wäre. Berechnungen in Abschnitt 4.4.2 nach liegt die erreichte Gas-Weber-Zahl im Bereich von 13,4 bis 60,8 und damit für einige Versuche bereits im Gebiet des Membranzerfalls. Dies konnte anhand der Prozessbeobachtungen jedoch nicht bestätigt werden, da bei keinem Versuch eine ausgebildete Membran erkennbar ist. Da für die Ermittlung der Regime in der Literatur jedoch dünnflüssige Fluide wie Wasser verwendet wurden, unterliegen viskose Fluide nach Sängler [56] nicht zwangsläufig der in der Literatur gebräuchlichen Einteilung, was auch auf Glasschmelzen zutreffen würde. Dies ist auch insoweit nachvollziehbar, da die zur Einteilung der Zerfallsregime verwendete Weber-Zahl keine Abhängigkeit der Viskosität aufweist (vgl. Gleichung (2-2)).

Bei der Auftragung der Versuche in die Zerfallsdiagramme nach Lasheras und Hopfinger [64] musste aufgrund der geringen Reynolds-Zahlen die Einteilung nach unten erweitert werden (siehe Abbildung 5-2 a)). Ein Grund für die geringen Reynolds-Zahlen ist die Viskosität der Schmelze, welche in Gleichung (2-7) zur Berechnung von Re_l in den Nenner eingeht. Ebenso wurde eine Auftragung der Versuche in Abhängigkeit der Zerfallsregime analog zu den Arbeiten von Zhao et al. [67] mit viskosen Kohlenstoffpartikel-Suspensionen durchgeführt (siehe Abbildung 5-2 b)). Diese Einteilung ist zwar ursprünglich für sowohl viskose als auch nicht-Newtonsche Fluide erstellt worden, welche eine scherratenabhängige Ohnesorge-Zahl Oh^* bedingt. Allerdings war eine Beschreibung von Oh^* aufgrund fehlender Informationen zu den scherratenabhängigen Viskositäten der verwendeten Glasschmelzen nicht möglich. Jedoch zeigt sich auch bei Verwendung der Ohnesorge-Zahl für Newtonsche Fluide Oh nach Gleichung (2-8), dass sich gemäß dieser Einteilung die Versuchsergebnisse lediglich im Rayleigh-Regime und nicht in einem Membran-Zerfall wiederfinden würden, was den Versuchsbeobachtungen entspricht. Allerdings zeigt die Einteilung nach Zhao et al. auch, dass mit reduzierter Viskosität bzw. Ohnesorge-Zahl (Gleichung (2-8)) keine Änderung des

Zerfallsregimes stattfinden würde, da dies für die ermittelten Versuchsparameter nur von der Weber-Zahl abhängig ist.

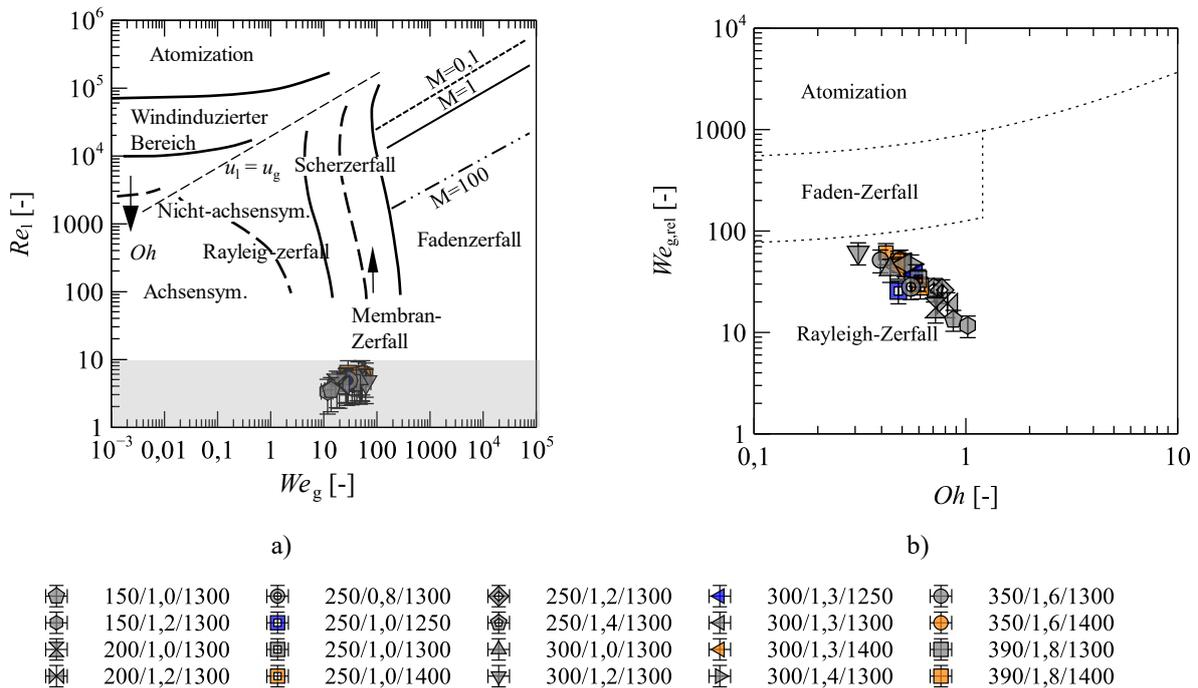


Abbildung 5-2: Einordnung der durchgeführten Versuche ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega$ -Wert/ T_{Ofen}) in Zerfallsdiagramme a) nach Lasheras und Hopfinger [64] mit Erweiterung des Re_l -Wertebereichs b) Diagramm nach Zhao et al. [67] mit berechneten Oh -Werten.

Im Hinblick auf die Prozessstabilität der Zerstäubungsversuche kam es bei geringen Ofentemperaturen und gleichzeitig hohen Gasströmen zu starken Instabilitäten, welche eine stabile Prozessführung nicht zuließen. Diese könnten auf eine Kombination von zunehmenden Rückströmungen der Gasphase bei gleichzeitig geringen Masseströmen der Schmelze zurückzuführen sein.

Der mittlere Partikeldurchmesser $D_{50,3}$ aller Versuche befindet sich nach Abbildung 4-41 a) zwischen 844 μm und 338 μm . Dabei zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Gas-Weber-Zahl bis zu einem Wert von $We_{g,rel} = 25$ mit abnehmenden mittleren Partikelgrößen bis 450 μm . Bei höheren Weber-Zahlen bis zu den maximal erreichten Werten von $We_{g,rel} = 60$ findet lediglich eine weitere Reduzierung der mittleren Partikelgröße auf 338 μm statt. Dieser nichtlineare Verlauf eines zunehmend geringeren Einflusses der Gas-Weber-Zahl auf die Partikelgröße stimmt mit Zerstäubungsprozessen aus der Literatur überein [56].

Die Betrachtung der Partikelgrößenverteilung zeigt, dass mit zunehmendem Gasvolumenstrom eine verbesserte Zerstäubung stattfindet. Die Ursache ist die Zunahme der resultierenden Gasgeschwindigkeit bei steigendem Gasvolumenstrom. Dies führt zu einer Erhöhung der Scherkräfte zwischen Gas und Schmelze, was nach Lohner [43] ein ausschlaggebender Faktor für Schmelzerstäubungen ist. Zudem steigt mit zunehmendem Gasvolumen- bzw. Massenstrom bei näherungsweise konstantem Schmelzmassenstrom das Gas-Schmelzmassenstrom-Verhältnis (GMR), was zu einer Verbesserung der Zerstäubung führt [65,66].

Bei der Untersuchung verschiedener Temperaturniveaus der Glasschmelze zeigen sich starke Schwankungen der Partikelgrößen in größeren Partikelfractionen, was keine direkten Aussagen zum Einfluss der Ofentemperatur zulässt. So liegt sowohl bei größeren als auch bei kleineren Partikelgrößen bei einer Ofentemperatur von $T_{\text{Ofen}} = 1400 \text{ °C}$ als auch $T_{\text{Ofen}} = 1250 \text{ °C}$ eine bessere Zerstäubung vor, als es bei $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ °C}$ der Fall ist. Aufgrund der Unsicherheiten und sich gegenseitig beeinflussender Faktoren von Temperatur und damit zusammenhängendem Glasdurchsatz, sowie der Viskosität sind im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen keine klaren Abhängigkeiten ermittelbar.

Auch bei Variation der Gasmischung bzw. Brennerleistung hat sich kein eindeutiger Einfluss auf die Zerstäubung gezeigt. So lässt sich zwar mit geringerer Brennerleistung eine leichte Erhöhung des Gasmassenstroms \dot{m}_g feststellen, was sich nach den Gleichungen (2-10) bis (2-12) theoretisch vorteilhaft auf das Zerstäubungsverhalten und damit die Partikelgröße auswirken sollte. Allerdings kommt es aufgrund der resultierenden geringeren Gastemperatur und damit höheren Dichte zu einer reduzierten Gasgeschwindigkeit (vgl. Abbildung 4-40 c) und d)). Damit liegen gegenläufige Effekte vor, welche sich teilweise aufheben können. Auch handelt es sich bei den Änderungen an Gasmassenstrom um maximal 10 % und bei der Gasgeschwindigkeit um maximal 3 %, was im untersuchten Bereich zusätzlich auf einen geringen Einfluss der Gasmischung auf die Zerstäubung schließen lässt.

Dagegen wurde eine deutliche Reduzierung des Faseranteils mit zunehmender Brennerleistung, festgestellt (vgl. Abbildung 4-21 b)). Faserbildungen konnten bereits in anderen Untersuchungen zur Zerstäubung von Glas- und Mineralschmelzen beobachtet werden [52,53,118]. Diese entstehen durch die Dehnung gebildeter Schmelzligamente, welche anschließend die heiße Zone verlassen. Durch den hohen Einfluss der Temperatur auf die Viskosität kommt es durch ein rasches Abkühlen anschließend zu einer Verfestigung und Beibehaltung der Faserform. Die reduzierte Faserbildung bei höherer Brennerleistung lässt sich durch die höheren Flammentemperaturen sowie den verlängerten Prozessbereich erklären, welche einen besseren Zerfall der Ligamente in einzelne Tropfen ermöglichen.

Eine erhöhte Faserbildung zeigt sich auch bei Erhöhung des Gasstromes bei konstantem Gasmischungsverhältnis (siehe Abbildung 4-17 b)). Die Erhöhung des Gasstroms führt aufgrund der höheren Brennerleistung zu einer Verlängerung des Heißbereichs, was theoretisch den Zerfall und die Verrundung der Schmelzligamente begünstigt. Der vergrößerte Faseranteil muss demnach primär auf die bessere Zerstäubung zurückzuführen sein. Mit besserer Zerstäubung würde ein höherer Anteil an dünnen Ligamenten entstehen und somit auch ein größerer Anteil, welcher sich vorzeitig zu Fasern verfestigt.

Aus den durchgeführten Untersuchungen sowie den Erkenntnissen aus der Literatur [43,52,53] geht insgesamt hervor, dass für die Zerstäubung von Glasschmelzen mit derart stark temperaturabhängigem Viskositätsverhalten ein ausreichend großer Heißbereich sichergestellt werden muss, damit den Ligamenten genügend Zeit für einen Zerfall in einzelne Tropfen zur Verfügung steht. Dieser ist im vorliegenden Prozess offensichtlich nur teilweise gegeben, weshalb bei einer verbesserten Zerstäubung durch höhere Gasströme bei ansonsten weitestgehend konstanten Prozessparametern von einer Erhöhung des Faseranteils auszugehen ist.

Zur Ermittlung notwendiger Prozessparameter für eine theoretische Optimierung des Zerstäubungsprozesses wurden in Abschnitt 4.5 empirische Korrelationen aus der Literatur

zur Berechnung der mittleren Partikelgröße $D_{50,3}$ angepasst. Diese wurden in der Literatur für verschiedene Anwendungen zur Zerstäubung von Metall- und teilweise Glasschmelzen verwendet, was in Abschnitt 2.2.2 detaillierter beschrieben ist. Als Vergleichskriterium der Korrelationen untereinander wurde die ermittelte Residuenquadratsumme (SQR) zwischen berechneten und gemessenen Partikeldurchmessern verwendet. Auch wurde in Abschnitt 4.5 die bisherige Definition des Strahldurchmessers D_0 für die Korrelationen angepasst und dessen Einfluss auf die Anpassung der Korrelationen verglichen. Statt des standardmäßig verwendeten Auslassdurchmessers der Schmelzen D_{Blende} wurde der Durchmesser des Schmelzstrahls unmittelbar unterhalb des Düsensystems D_I verwendet, da der Schmelzstrahl aufgrund der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Einschnürung bis zu einem Drittel reduziert wird. Diese Anpassung des Referenzdurchmessers führte für die Korrelation nach Lubanska zu einer geringeren Residuenquadratsumme um 22 %. Bei den anderen Korrelationen wurden keine oder nur geringfügige Änderungen festgestellt.

Beim Vergleich der verschiedenen Korrelationen stellte sich heraus, dass die Gleichung nach Lubanska [69], welche auch bereits für einen ähnlichen Zerstäubungsprozess von Glasschmelzen von Lohner [43] verwendet wurde, die insgesamt größten Abweichungen aufweist. Bei Versuchen mit schlechterer Zerstäubung ($\dot{V}_{g,SD} = 150 \text{ l/min}$) zeigte sich eine Überschätzung der berechneten Partikel. Eine Kompensation der Überschätzung sowie Reduzierung der SQR konnte durch die Erweiterung der Korrelation von Lubanska um einen freien Parameter nach Rao & Mehrotra [57] an Stelle des festen Exponenten von 0,5 erzielt werden. Dieser nimmt einen Wert von $m_R = 0,33$ an. Durch die Verwendung der vier freien Parameter in der Korrelation nach Kishidaka [66] reduzieren sich die Abweichungen nochmals. Dies ist darauf zurückzuführen, dass drei der vier Parameter den Einfluss der Weber- und Reynolds-Zahl sowie des GMR auf den resultierenden Partikeldurchmesser unabhängig voneinander anpassen und somit die experimentellen Werte besser abgebildet werden können. Jedoch sind die Nachteile der Modellanpassungen mit mehreren freien Parametern wie Überanpassung oder lokalen Minima durch die nichtlineare Regression zu berücksichtigen (vgl. Abschnitt 3.8).

Die Korrelationen wurden genutzt, um zu untersuchen, wie die Prozessparameter Gasgeschwindigkeit, Viskosität und Strahldurchmesser der Schmelze angepasst werden müssten, um eine Prozessoptimierung zur Reduzierung der mittleren Partikelgröße zu ermöglichen (vgl. Abbildung 4-47 und Abbildung 4-48). Dabei zeigt ein Vergleich, dass die beiden Korrelationen nach Rao & Mehrotra sowie nach Kishidaka ähnliche Ergebnisse mit Unterschieden der berechneten Partikelgrößen im Bereich von weniger als $30 \mu\text{m}$ liefern. Daher ist für die Abschätzung der Partikelgröße die Korrelation nach Rao & Mehrotra aufgrund der geringeren Anzahl freier Parameter, als auch der hohen Ähnlichkeit zu der in der Literatur als zuverlässig geltende Korrelation nach Lubanska zu bevorzugen.

Bei der Korrelation nach Tornberg zeigte sich, dass die Fluidviskosität sowie der Durchmesser des Schmelzstrahls keinen erkennbaren Einfluss auf die berechnete Partikelgröße haben. Als Ursache lässt sich bei Betrachtung der Korrelation nach Gleichung (2-12) feststellen, da der Term $(1 - b_{Tb} \cdot D_0 \cdot \mu_l)$ im Nenner der Gleichung bei der nichtlinearen Regression stets Werte von etwa eins erreichte und die durchgeführten Parametervariationen somit keine Auswirkungen auf die resultierende Tropfengröße haben. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um ein lokales Minimum der nichtlinearen Regression handelt, jedoch konnte auch eine händische Anpassung des Parameters b_{Tb} keine

Verbesserung herbeiführen. Da die Viskosität jedoch in der Praxis einen wesentlichen Einfluss auf das Zerstäubungsverhalten hat [56], lässt die Anpassung dieser Korrelation für den untersuchten Prozess keine plausiblen Ergebnisse zu und ist deshalb für den untersuchten Prozess nicht sinnvoll anwendbar.

Die Untersuchungen der geblähten Mikrohohlglaskugeln haben gezeigt, dass vorwiegend Tropfen mit Durchmesser von $13\ \mu\text{m}$ und kleiner gebläht sind, worauf in Abschnitt 5.5 nochmals genauer eingegangen wird. Um beim untersuchten Zerstäubungsprozess Tropfengrößen unter $13\ \mu\text{m}$ zu erzielen, zeigte sich nach Abbildung 4-47, dass bei dem verwendeten Zerstäubersystem Gasgeschwindigkeiten von teils mehr als $3000\ \text{m/s}$ sowie niederviskosere Schmelzen lediglich bei Betrachtung der Korrelation nach Lubanska ausreichen würden. Bei den anderen Korrelationen werden die ermittelten Werte im betrachteten Parameterraum nicht erreicht. Jedoch stellen so hohe Werte für eine stabile Prozessführung eine Herausforderung dar, da sich, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, bei den bisherigen Versuchen bereits zunehmend schwierig beherrschbare Turbulenzen bildeten, welche teilweise zu einem Abbruch der Versuche führten. Optimierungen des Zerstäubersystems im Hinblick auf beispielsweise kleinere Austrittswinkel der Düsenbohrungen oder angepasste Öffnungsgeometrien könnten gegebenenfalls zu einer Stabilisierung des Zerstäubungsprozesses führen und dadurch höhere Gasgeschwindigkeiten erlauben. Jedoch ist nicht sichergestellt, ob dies eine ausreichende Zerstäubung mit sich bringen würde, da beispielsweise geringe Austrittswinkel der Sekundärdüse zu einem nach unten verlagerten Zerstäubungspunkt führen. Dies resultiert in einer geringeren Relativgeschwindigkeit in diesem Bereich, was eine schlechtere Zerstäubung erwarten lässt. Die Berechnung der Partikelgröße bei reduziertem Schmelzdurchmesser zeigte ebenfalls, dass eine ausreichende Reduzierung der Tropfengröße mit dem verwendeten Zerstäubersystem nicht realistisch ist.

Die rein externe Zweiphasenzerstäubung von Schmelzen basiert primär auf der Einbringung von Scherkräften, auf welche die Viskosität der Schmelze einen dämpfenden Effekt hat. Auch geht nach Yule und Dunkley [41] die Viskosität linear und der Tropfendurchmesser quadratisch in die Abschätzung der zu überwindenden viskosen Kraft E_{η} für die Bildung eines entsprechenden Tropfens ein (vgl. Gleichung (2-18)). Als alternative Zerstäubungsmechanismen wären eine Kombination aus interner und externer Gaszerstäubung eine mögliche Option. Ein Beispiel dafür wäre das Effervescent-Prinzip, bei welchem zunächst Gas unter Druck in die Schmelze eingebracht wird (Abschnitt 2.2.1). Durch die sich beim Ausfließen ausdehnenden Gasblasen würde eine Destabilisierung der Schmelze von innen heraus stattfinden. Dies könnte, in Kombination mit einer externen Gasströmung, analog zu dem hier vorgestellten Konzept eine effizientere Zerstäubung zur Folge haben [45]. Jedoch sind bei solchen Überlegungen technische Alternativen zur Freifall-Zerstäubung notwendig, da in diesem Fall kein stabiler Glasstrang, sondern ein vorzerstäubtes Glas-Gas-Gemisch vorliegt. Eine weitere Möglichkeit einer hybriden Zerstäubung wäre eine Vorverkleinerung der Schmelze mittels Rotationszerstäubung. Dadurch sollte es ermöglicht werden, die Schmelze in einer Dimension bereits auf die notwendige Größe zu reduzieren und sie somit leichter durch nachgeführte Düsensysteme auf die gewünschte Tropfengröße zu zerstäuben. Ein entsprechendes Konzept wurde von Fritsching et al. [47] vorgestellt. Ebenso wäre eine Zerstäubung mittels Stehwellen-Ultraschall-Systemen mit nachgeschaltetem Blähprozess eine mögliche Alternative, da diese eine feine Zerstäubung viskoser Schmelzen ermöglicht [42,55].

Auch die Reduzierung der Viskosität der Glasschmelze kann in Betracht gezogen werden. So ist eine weitere Herabsenkung der Viskosität durch Erhöhung des Anteils an Netzwerkwandlern bzw. Boroxid oder anderen, viskositätssenkenden Bestandteilen denkbar. Jedoch gehen damit Probleme wie eine reduzierte mechanische und chemische Stabilität des Glases einher. [32]

Auf Basis der Ergebnisse ist daher davon auszugehen, dass mit dem bisherigen System eine ausreichende Verbesserung der Zerstäubung zur signifikanten Erhöhung des Anteils an Mikrohohlglaskugeln nicht realisiert werden kann.

5.5 Ergebnisbewertung zum Blähprozess

Als zentrale Fragestellung der Arbeit wurde untersucht, ob sich MHGK aus der Schmelze in einem Prozessschritt herstellen lassen und wie sich die Parameter Gasvolumenstrom bzw. Gasgeschwindigkeit, Gasmischung und Glastemperatur auf die Bildung von Mikrohohlglaskugeln auswirken.

Zur Beurteilung des Blähprozesses wurde neben den gebildeten Mikrohohlglaskugeln die Feinstfraktion ($< 125 \mu\text{m}$) der Vollkugeln untersucht. Diese zeigt in Abschnitt 4.2.2 eine Ausbildung meist einzelner, kleiner Bläschen in den Partikeln, was auf einen nicht abgeschlossenen Blähprozess hinweist. Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass der Blähprozess vorwiegend von einer einzelnen Blase ausgeht, welche sich durch Ausdehnung und Diffusion der gebildeten Gase weiter vergrößert und den Tropfen zu seiner Hohlkugelgeometrie ausformt. Dies wird durch der nach Gleichung (2-50) stark temperaturabhängigen Diffusion von Gasen in Schmelzen gestützt [106] und würde damit dem eingangs vorgestellten Modell einer mehrzelligen Gasblasenbildung in den Schmelztropfen entgegenstehen (vgl. Abbildung 1-1 b)). Es wurden jedoch vereinzelt auch mehrzellige Blasenbildungen beobachtet. Die in Abbildung 4-15 auftretende Blasenbildung am Rand des Partikels liefert durch das asymmetrische Aufblähen des Tropfens eine Erklärung für das Aufplatzen einzelner Hohlglaskugeln (siehe Abbildung 4-26 b)).

Der ermittelte Anteil ausgebildeter Mikrohohlglaskugeln liegt im untersuchten Prozess lediglich im ein- bis dreistelligen ppm-Bereich. Aufgrund potenzieller Verluste durch das verwendete Verfahren zur Probenextraktion nach Abschnitt 3.5.6 sowie der geringen Absolutwerte der Probenmassen im ein- bis zweistelligen Milligramm-Bereich sind Unsicherheiten der Messergebnisse nicht auszuschließen. Jedoch zeigen die Messergebnisse plausible Trends, was eine qualitative Aussagekraft gewährleisten sollte.

Die Zuordnung der Kugelgröße zur initialen Tropfengröße in Abbildung 4-31 zeigt, dass vor allem Tropfen mit einem Durchmesser bis $13 \mu\text{m}$ einem Blähprozess unterlagen. In diesem Zusammenhang haben in der Simulation größere Tropfen ($D_p = 50 \mu\text{m}$) mit bis zu $4,5 \text{ ms}$ eine deutlich längere Verweilzeit als kleinere Tropfen mit $D_p = 10 \mu\text{m}$ ($1,45 \text{ ms}$) oberhalb der als Gasbildungs- und Vergleichstemperatur ermittelten Grenze von $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 4-43). Kleinere Partikel erreichen aufgrund ihrer geringeren thermischen Masse dagegen deutlich höhere Temperaturen bis etwa $2460 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu etwa $2045 \text{ }^\circ\text{C}$ für Tropfen mit $50 \mu\text{m}$ Durchmesser und liegen damit teilweise mehrere hundert Kelvin über den Prozesstemperaturen von Herstellungsverfahren aus der Literatur [5,29]. Dagegen sind die berechneten Verweilzeiten der Tropfen mit wenigen Millisekunden deutlich geringer. Die

angegebenen Verweilzeiten in der Prozesszone konventioneller Herstellungsverfahren belaufen sich auf bis zu drei [20] oder auch zehn Sekunden [25].

Die Berechnungen des zeitveränderlichen Sulfatgehalts in Abhängigkeit der Tropfentemperatur haben dazu ergeben, dass kleinere Tropfen einer stärkeren Gasbildung unterliegen, während bei größeren Tropfen nahezu keine Gasbildung stattgefunden hat. Dies ist auf das in Abschnitt 5.1 beschriebene, stark von der Temperatur abhängige Gasbildungsverhalten zurückzuführen. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Berechnungen auf Basis von Laboruntersuchungen in Form von Tiegelversuchen erstellt wurden. Dazu wurden pro Versuch 20 g Glas sowie ein Platintiegel verwendet, was folglich zu anderen Größen- und Oberflächenverhältnissen führt, als es bei mikrometergroßen Schmelztropfen in heißen Gasströmungen der Fall ist. Auch wurden die Untersuchungen der Tiegelerschmelzen über Zeiträume von mehreren Minuten betrachtet, während der relevante Zeitraum bei den Tropfenberechnungen wenige Millisekunden beträgt. Jedoch sollten die Ergebnisse aus qualitativer Sicht für dieses Glas auf die betrachteten Tropfen übertragbar sein. Unter der Annahme, dass die Gasbildung qualitativ dem Verhalten nach Gleichung (4-4) folgt, stellt dies letztendlich eine schlüssige Erklärung für die Ausbildung der kleineren, heißeren Tropfen zu Mikrohohlglaskugeln dar.

Ein weiterer Punkt, welcher aufgrund des kurzzeitigen, sehr hohen Temperatureintrags der Flamme in die Glaspfropfen betrachtet werden sollte, ist ein mögliches Überblähen der Tropfen. Dabei würde durch die hohen Tropfentemperaturen eine übermäßige Gasfreisetzung stattfinden, welche die geblähten Glaspfropfen aufplatzen lässt und sich somit negativ auf die Ausbeute an MHGK auswirkt. Darauf deuten die teils nur geringen Wandstärken von 100 nm und kleiner sowie die geplatzen MHGK in den untersuchten Proben hin (vgl. Abbildung 4-26 in Abschnitt 4.3.1). Die geplatzen Hohlkugeln würden dann im noch flüssigen Zustand aufgrund der Oberflächenspannung wieder zu Vollkugeln verrunden. Ein ähnliches Phänomen wurde von Poirer und Quercia [150] bei der Ausbildung von Mikrohohlkugeln aus Schlacke beobachtet, was zu einer ähnlichen Schlussfolgerung führte. Dies würde teilweise den Anteil mit bis zu 0,814 Gew.-% (vgl. Tabelle 4-4) an Partikeln im Bodensatz mit einem Durchmesser von weniger als 13 μm erklären, da dieser deutlich über der Ausbeute an MHGK von maximal 170 ppm (0,017 Gew.-%) liegt. Ein weiterer Grund für die nicht geblähten, kleinsten Tropfen wäre eine Streuung dieser Tropfen bei der Zerstäubung aus der heißen Prozesszone. Allerdings zeigen die Partikelsimulationen, dass insbesondere die kleinsten Fraktionen auch bei größeren Streuwinkeln mit Eintrittsgeschwindigkeiten von 25 m/s lediglich Unterschiede in der maximalen Tropfentemperatur von wenigen Kelvin aufweisen und sich auch die Verweilzeiten nicht von rein senkrechten Tropfenverläufen unterscheiden. Auch ist anzumerken, dass eine niedrig viskose Glasschmelze bei sehr hohen Temperaturen verwendet wurde, was eine zunehmende Destabilisierung der Hohlglaskugel-Struktur im flüssigen Zustand nach sich ziehen kann. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bereits gebildete MHGK mit größerem Durchmesser und dünnerer Wandstärke leichter überblähen und zerfallen, als es bei kleineren MHGK dickerer Wandstärke der Fall ist.

Die berechneten Tropfentemperatur- und Gasbildungsverläufe, die teils geplatzen Hohlkugeln sowie die stark variierenden Wandstärken führen zu der Annahme, dass für die Bildung von Mikrohohlglaskugeln im untersuchten Zerstäubungsprozess lediglich ein schmaler Prozessbereich mit einer geeigneten Temperaturführung zur Verfügung stand. Demnach würden zu kleine Tropfen bzw. je nach genauem Zeitpunkt der Tropfenbildung

überhitzte Tropfen zu einem Überblähen führen. Dagegen würden zu große bzw. zu spät gebildete Tropfen keine ausreichende Gasbildung für einen Blähprozess erfahren. Eine bessere Zerstäubung führt demnach zu einer höheren Ausbeute, da dadurch der Anteil der Tropfen mit einem geeigneten Temperaturprofil durch die feinere und teilweise eher eintretende Zerstäubung prozentual erhöht wird und sich somit, wie im Experiment bestätigt, ein größerer Anteil zu Mikrohohlglaskugeln ausformen kann.

Als weiterer Einflussfaktor auf die Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln wurde bei den Versuchen die Gasmischung identifiziert. Die nach Abbildung 4-28 b) sinkende Ausbeute mit reduzierter Brennerleistung lässt sich auf die kürzere Flammenlänge sowie die dabei geringeren maximalen Temperaturen zurückführen. Die durchgeführten Simulationen zur Variation der Gasmischung stützen dies, da mit höherem Methananteil eine verlängerte Prozesszone entsteht (vgl. Abbildung 4-40 d)). Dadurch würde ein größerer Anteil an Tropfen einem für den Blähprozess geeigneten Temperaturprofil unterliegen. Eine Verbesserung durch eine reduzierende Gasatmosphäre ist, wenn auch nicht komplett auszuschließen, unwahrscheinlich, da bei fast allen Versuchen (ausgenommen Versuch 250/0,8/1300) stets ein stöchiometrischer oder überstöchiometrischer Sauerstoffanteil im Zerstäubungsbereich vorlag.

Ebenso hat sich die Ofentemperatur als großer Einflussfaktor auf die Ausbildung von Mikrohohlglaskugeln herausgestellt. So konnte nach Abbildung 4-28 a) die Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln durch eine Erhöhung der Ofentemperatur von 1300 °C auf 1400 °C um den Faktor 2,7 bzw. 4,2 gesteigert werden. Es zeigte sich zwar eine minimale Verbesserung des Zerstäubungsverhaltens in Form von höheren Anteilen kleinster Tropfen (vgl. Abbildung 4-25 und Tabelle 4-4), jedoch lässt sich nach den bisherigen Beobachtungen damit eine Erhöhung der Ausbeute um den Faktor 2,7 oder höher nicht ausreichend begründen. Eine alternative Begründung ist eine vermehrte Bildung von Gaskeimen in der Schmelze, bevor der Zerstäubungsprozess stattfindet und diese sich beim Zerstäubungsprozess zu Gasblasen aufblähen. Dies wäre nach Abschnitt 2.5 der pseudo-klassischen Keimbildung (Typ III) zuzuordnen, bei welcher beispielsweise metastabile Mikroblasen in der Schmelze durch höhere Temperaturen den kritischen Keimbildungsradius $R_{k,c}$ erreichen. Durch die höhere Anzahl an Gaskeimen würde die Ausbildung größerer Gasblasen erleichtert werden und sich somit der nutzbare Prozesstemperaturbereich vergrößern, welcher für eine Formung von MHGK geeignet ist. Neben der Keimbildung wäre eine verbesserte Gasdiffusion in der Glasschmelze aufgrund höherer Temperaturen eine weitere Erklärung, welche eine verbesserte Gasbildung ermöglicht.

Die Zerstäubungsversuche haben gezeigt, dass die durch das verwendete Brennersystem erzeugte heiße Gasströmung der Flamme einen Blähprozess in den gebildeten Schmelztropfen initiiert. Der Blähprozess im Millisekunden-Bereich bei sehr hohen Temperaturen führt jedoch zu einem schwer kontrollierbaren Prozess, welcher nur für einen engen Größenbereich bei exakter Temperaturführung der Tropfen geeignet ist. Eine Verbesserung wäre durch eine zeitliche Verlängerung des Blähprozesses denkbar. Ein möglicher Ansatz dazu ist eine Verlängerung des Temperaturbereichs oberhalb der Blähtemperatur bei gleichzeitiger Reduzierung der maximalen Gastemperaturen. Dadurch sollte ein langsamerer und homogenerer Blähprozess stattfinden, womit eine Überhitzung bzw. Destabilisierung der Glasschmelze durch zu hohe Temperaturen reduziert werden sollte. Bei einer Verringerung der Gastemperaturen ist eine potenziell erhöhte Faserbildung zu

berücksichtigen (vgl. Abschnitt 5.4), wobei bei den Untersuchungen von Lohner bereits Temperaturen bis 900 °C ausreichen, um den Faseranteil auf einen einstelligen Prozentbereich zu begrenzen [43].

Im Zusammenhang der Ausführungen zur Zerstäubung der Glasschmelze in Abschnitt 5.4 ist auch aus energetischen Gründen zu diskutieren, ob ein Zerstäubungsansatz mit einem Heißgasstrom in Form von erhitzter Druckluft auf niedrigerem Temperaturniveau eine Alternative darstellt. Die Temperaturen müssten jedoch hoch genug sein, um die Glastropfen aufzublähen, was bei den bisherigen Untersuchungen in der Literatur mit Temperaturen von 900 °C [43] nicht der Fall war.

6. Zusammenfassung

Mikrohohlglaskugeln (MHGK) zeichnen sich durch eine hohe mechanische und chemische Stabilität bei gleichzeitig geringer Dichte aus. Deshalb werden sie für verschiedene Verbundwerkstoffe im Bereich der Bau- und Automobilindustrie sowie in zahlreichen weiteren Anwendungen eingesetzt. MHGK werden aktuell im industriellen Maßstab durch Gasbildungsreaktionen in aufgeschmolzenen Glaspartikeln zu ihrer Hohlkugelstruktur ausgeformt. Das Ausgangsmaterial ist ein zuvor hergestelltes Glaspulver mit Partikelgrößen im Mikrometerbereich, dessen Bereitstellung mit einem hohen Zeit- und Kostenaufwand verbunden ist. Aus diesem Grund ist die Entwicklung alternativer Herstellungsverfahren von großem praktischem Interesse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals gezeigt, dass die direkte Herstellung von Mikrohohlglaskugeln aus der Schmelze in einem Prozessschritt realisierbar ist. Damit unterscheidet sich der Prozess von bisherigen Herstellungsverfahren auf Basis eines pulverförmigen Ausgangsmaterials oder aus dem schmelzflüssigen Zustand mit nachgeschaltetem Blähprozess. Für das Verfahren wurde eine neuartige Anwendung eines Freifall-Zerstäubers untersucht, welcher mit einem Methan-Sauerstoff-Luftgemisch als Brenner betrieben wird. Dessen heiße, beschleunigte Abgase dienen sowohl als Zerstäubergas als auch zur Erzeugung einer heißen Prozesszone für die Formung von MHGK.

Das Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines Prozesses zur direkten Herstellung von MHGK aus der Schmelze. Aus dieser Zielsetzung ergaben sich unterschiedliche Aufgaben wie die Entwicklung eines niederviskosen Glases, welches den Anforderungen für die Herstellung von Mikrohohlglaskugeln genügt. Ein weiterer Punkt war die Untersuchung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf das Zerstäubungsverhalten und die daraus resultierende Bildung von Mikrohohlglaskugeln. Als Untersuchungskriterium wurde, neben den resultierenden Größenverteilungen und der Morphologie der gebildeten Partikel, auch die Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln betrachtet. Im Rahmen des Zerstäubungsverhaltens wurden folgende Thesen aufgestellt und untersucht:

1. Höhere Gasströme führen insgesamt zu einer besseren Zerstäubung und folglich zu einem höheren Anteil an gebildeten Mikrohohlglaskugeln.
2. Ein höherer Anteil an Brenngas im Prozess führt zu einem höheren Anteil an gebildeten Mikrohohlglaskugeln.
3. Eine höhere Verarbeitungstemperatur der Schmelze führt zu einem besseren Blähverhalten.

Zur Entwicklung der Glasschmelze wurde mit dem Berechnungsprogramm SciGlass® und Literaturdaten eine niederschmelzende Glaszusammensetzung erarbeitet. Dies führte zur Entwicklung einer hochalkalischen Borosilikat-Schmelze. Die Schmelze erreichte damit experimentell ermittelte Viskositäten von etwa 600 mPa·s bei 1400 °C. Das Gasbildungsverhalten des verwendeten Blähmittels (Natriumsulfat) sowie dessen Löslichkeitsgrenze wurde mittels Laborschmelzen und simultaner thermischer Analyse untersucht. Die Messung ergab, in Abhängigkeit der Heizrate, ein Einsetzen der Gasfreisetzung bei 1450 °C – 1475 °C, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur steht. Durch Laborschmelzen wurde durch Variation von Haltezeit und Temperatur ein zeit- und temperaturabhängiger Sulfatgehalt der

verwendeten Glasschmelze ermittelt. Die Blähfähigkeit der Glaszusammensetzung konnte in einem separaten Test mit Glaspulver als Ausgangsbasis nachgewiesen werden, wobei sich vorwiegend Mikrohohlglaskugeln bis 70 μm bildeten.

Zur Untersuchung des Prozesses wurde in einem Versuchsaufbau im Technikumsmaßstab ein annähernd kontinuierlicher Schmelzstrahl senkrecht durch den modifizierten Freifall-Zerstäuber geführt. Der Prozess wurde visuell durch bildgebende Messsysteme analysiert. Für das Zerstäubungsverhalten der Schmelze haben sich folgende Zusammenhänge gezeigt, welche mit der Literatur, soweit vorhanden, übereinstimmen:

1. Die Schmelze unterliegt primär einem unsymmetrischem Rayleigh-Zerfall.
2. Bei allen Versuchen wurde eine Ausbildung von Faserstrukturen bis zu einem Anteil von 4 Gew.-% festgestellt.
3. Durch einen steigenden Gasvolumenstrom steigt, aufgrund der höheren Gasgeschwindigkeit bzw. des höheren Gas-Schmelzmassenstrom-Verhältnisses der Grad der Zerstäubung. Dies führt zu einer Verringerung des mittleren Partikeldurchmessers $D_{50,3}$ bis auf Werte von 351 μm bei einem Gasstrom von 390 l/min. Jedoch erhöht sich mit größeren Gasströmen allgemein der Faseranteil.
4. Die Variation des Anteils an Methan im Gasstrom zeigte im untersuchten Bereich keinen erkennbaren Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung. Es wurde mit geringerm Brenngasanteil und damit geringerer Brennerleistung eine zunehmende Faserbildung festgestellt.
5. Der Einfluss der Verarbeitungstemperatur der Schmelze zeigt keinen eindeutig erkennbaren Einfluss auf die Zerstäubung.

Bei allen Versuchen wurde stets eine Ausformung an Mikrohohlglaskugeln festgestellt. Deren Durchmesser liegen in einem Bereich bis 60 μm , wobei sich der größte Anteil im Bereich bis 40 μm befindet. Die Wandstärken zeigen eine starke Schwankung von bis zu 2 μm . Meist liegen die Wandstärken jedoch in einem Bereich von wenigen hundert Nanometern. Im Rahmen der Untersuchungen durch Mikroskopaufnahmen wurde kein Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Größenverteilung der gebildeten MHGK festgestellt. Eine Rückrechnung der Mikrohohlglaskugeln auf ihren ursprünglichen Tropfendurchmesser zeigte, dass sich vor allem Tropfen bis 13 μm zu Mikrohohlglaskugeln formten. Bezüglich der Ausbeute wurde ein Maximalwert von ca. 175 ppm ermittelt, wobei dies stark von den Prozessparametern abhängt:

1. Durch die Erhöhung des Gasvolumenstroms wurde eine merkliche Erhöhung der Ausbeute erreicht. Dies konnte auf den erhöhten Anteil der Feinstfraktionen durch die bessere Zerstäubung zurückgeführt werden.
2. Eine Erhöhung des Methananteils und somit der Brennerleistung führte zu Erhöhung der Ausbeute. Dies wird auf die durch den höheren Energieeintrag verlängerte Heizzone zurückgeführt.
3. Eine merkliche Verbesserung zeigte sich durch die Erhöhung der Ofen- und damit Verarbeitungstemperatur der Glasschmelze. So führte eine Erhöhung der Ofentemperatur von 1300 $^{\circ}\text{C}$ auf 1400 $^{\circ}\text{C}$ zu einer Erhöhung der Ausbeute bis zu

einem Faktor von 4,2. Als mögliche Ursache wird primär eine bereits in der Schmelze verstärkt stattfindende Gaskeimbildung angeführt, welche im anschließenden Blähprozess eine verbesserte Gasbildung zulässt.

Zur Analyse des Prozesses und dessen Parametern wurde ein numerisches Simulationsmodell mit der Software StarCCM+[®] erarbeitet. Es wurden dazu zwei 3-dimensionale Simulationsmodelle unterschiedlicher Komplexität erstellt und entsprechende Symmetrien ausgenutzt. Im Rahmen der Simulationen wurde die Gasphase unter Implementierung eines Verbrennungsmodells betrachtet und der Einfluss der Schmelze auf die Gasströmung vernachlässigt. Die Simulationen wurden mit Vergleichsmessungen am Versuchsstand abgeglichen und zeigten eine gute Übereinstimmung. Die auf Basis der ermittelten Prozessparameter berechneten Prozesskenngrößen im Zerstäubungsbereich ergaben Gas-Weber-Zahlen bis zu Werten von etwa 60 mit Gasgeschwindigkeiten von 279 m/s für die untersuchten Gasvolumenströme von maximal 390 l/min.

Die Berechnung der Temperatur der Schmelze bis zum Zerstäubungspunkt wurde durch ein vereinfachtes, diskretisiertes Modell des Schmelzstrahls realisiert. Dieses berechnet auf Basis der simulierten Gasparameter und der experimentell bestimmten Schmelzparametern die Temperatur der Schmelze am Zerstäubungspunkt. Die Berechnungen zeigten unter Vernachlässigung der internen Wärmeleitung des Schmelzstrahls Erhöhungen der Temperatur der Schmelze bis zu 361 K.

Die Analyse des Tropfentemperaturverlaufs wurde mittels eines Partikelmodells in die Simulation implementiert. Dabei wurde von einem festen Zerstäubungspunkt ausgegangen, sowie die interne Wärmeleitung des Tropfens vernachlässigt. Als Vergleichskriterien wurden die maximal erreichte Tropfentemperatur sowie die Verweilzeit oberhalb von 1450 °C herangezogen. Die Ergebnisse zeigten, dass Tropfen mit einem Durchmesser von 10 µm mit 2500 °C deutlich höhere Temperaturen erreichen, als es bei größeren Tropfen der Fall ist. So reduziert sich die maximale Temperatur bei einem Durchmesser von 50 µm um etwa 400 – 450 K. Dagegen erhöht sich bei größeren Tropfen (50 µm) die Verweilzeit bei Temperaturen oberhalb von 1450 °C um den Faktor 2,5 – 3,9. Die Berechnungen führen zu dem Schluss, dass aufgrund der stark temperaturabhängigen Gasbildung in Glasschmelzen vorwiegend kleinere Tropfen bis 13 µm zu Mikrohohlglaskugeln ausgeformt wurden und der Einfluss einer längeren Verweilzeit geringer ist, weswegen bei größeren Tropfen keine ausreichende Gasbildung stattfand. Dies wird durch die qualitative Abschätzung der zeit- und temperaturabhängigen Gasbildung für die verschiedenen Tropfendurchmesser gestützt. Im Zusammenhang mit teilweise geplatzten Mikrohohlglaskugeln sowie nicht geblähten Tropfen < 13 µm ist davon auszugehen, dass in dem Prozess ein geeigneter Prozessbereich zur Ausformung von Mikrohohlglaskugeln existiert, in welchem sich jedoch nur ein geringer Teil der gebildeten Tropfen befand.

Zur Abschätzung der notwendigen Prozessparameter für eine verbesserte Zerstäubung und damit Erhöhung der Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln, wurden verschiedene empirische Korrelationen aus der Literatur herangezogen. Die empirischen Koeffizienten der Korrelationen wurden zunächst mittels iterativer Optimierung an experimentelle Daten des Prozesses angepasst und anschließend hinsichtlich ihrer Residuenquadratsumme untereinander verglichen. Um den Anteil an blähfähigen Tropfen mit Durchmesser von 13 µm zu erhöhen, zeigte sich auf Basis der angepassten Korrelationen, dass mit dem untersuchten

Verfahren generell sowohl deutlich höhere Gasgeschwindigkeiten mit teilweise bis zu mehreren tausend Meter pro Sekunde, als auch niedrigere Viskositäten der Schmelze bis in den Bereich von Wasser (1 mPa·s) erforderlich sind. Eine weitere Verbesserung der Zerstäubung ist mit einer Reduzierung des Schmelzstrahldurchmessers zu erwarten.

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals gezeigt werden, dass eine direkte Herstellung von Mikrohohlglaskugeln aus der Schmelze in einem Prozessschritt möglich ist. Auch wurden relevante Prozessparameter herausgearbeitet und untersucht, wie diese weiter angepasst werden müssten. Darüber hinaus konnte ein weiterer Beitrag zum bisher wissenschaftlich wenig untersuchten Thema der Glaszerstäubung geleistet werden. Durch die Erstellung des Simulationsmodells war es trotz verschiedener Vereinfachungen möglich, nicht oder nur schwer messbare Parameter in der Gasströmung quantitativ zu erfassen. Die Auswertung der durchgeführten Untersuchungen zeigte jedoch auch, dass die Ausbeute aufgrund der unzureichenden Zerstäubung und der schwer kontrollierbaren kurzen Prozesszeiten im Millisekundenbereich für einen großtechnisch einsetzbaren Prozess nur bedingt geeignet ist.

Hinsichtlich der Versuchsdurchführungen zeigte sich beim Einsatz des verwendeten Flamsprit-Analysetools, dass dieses in dem hier betrachteten Prozess keine ausreichenden Daten generieren konnte, um neben reinen Bildergebnissen Informationen zu lokalen Partikelgrößen, -temperaturen und -geschwindigkeiten zu ermitteln. Alternative optische Systeme wie die Laser-Doppler-Anemometrie wären für einen potenziellen Einsatz im entwickelten Prozess auf ihre Einsatzfähigkeit zu überprüfen.

Bei dem erstellten Simulationsmodell konnten, unter anderem aufgrund hardwareseitiger Limitierungen, keine für den Simulationsfall optimalen Solver-Einstellungen, wie beispielsweise der Coupled-Solver, verwendet werden. Auch wäre eine 2-Phasen-Simulation zur Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von Schmelze und Gasströmung für detailliertere Aussagen hilfreich. Im Zusammenhang mit der 2-Phasen-Modellierung ist auch die Erweiterung der Simulation von einer stationären zu einer transienten Betrachtung zu nennen, die mit einer vertieften Betrachtung des Zerfallsprozesses einhergehen könnte. Dies erfordert jedoch zusätzliche tiefgreifende Kenntnisse der rheologischen und temperaturabhängigen Eigenschaften der verwendeten Glasschmelzen. Darüber hinaus wäre die Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des Ausformungsprozesses der Mikrohohlglaskugeln ein wesentlicher Schritt für ein verbessertes Verständnis des Einflusses verschiedener Prozessparameter. Dadurch könnten weitere Optimierungen sowohl des hier untersuchten als auch des konventionellen Herstellungsprozesses für die Temperaturführung ermöglicht werden, zumal dies in der Literatur bisher kaum beschrieben wurde.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse der Schmelzzerstäubung im Zusammenhang mit bisherigen Untersuchungen aus der Literatur erweist sich der vorgestellte Prozess aufgrund der hohen prognostizierten Gasgeschwindigkeiten bzw. geringen Viskositäten der Schmelze als nicht optimaler Ansatz. So gehen damit, neben dem zunehmenden energetischen Aufwand, prozessstabilitätstechnische Einbußen einher. Mögliche Alternativen für eine ausreichende Zerstäubung wären beispielsweise hybride Systeme, welche eine Vorzerkleinerung in einer Dimension durchführen, wie es beim Rotationszerstäuben der Fall ist. Weitere alternative Systeme, deren Betrachtung von großem Interesse für die direkte Herstellung von Mikrohohlglaskugeln sein könnten, wären beispielsweise die Zerstäubung nach dem Effervescent-Prinzip oder der Einsatz von Ultraschall-Zerstäubersystemen.

Anhang

A. Versuchsübersicht

Tabelle A-1: Übersicht durchgeführter Versuche.

Versuchs- bezeichnung	$\dot{V}_{g,SD}$ [l/min]	T_{Ofen} [°C]	Ω [-]	$\dot{Q}_{F,SD}$ [kW]	\dot{Q}_F [kW]
<i>150/1,0/1300</i>	150	1300	1,0	29,9	34,6
<i>150/1,2/1300</i>	150	1300	1,2	26,3	31,0
<i>200/1,0/1300</i>	200	1300	1,0	39,9	46,7
<i>200/1,2/1300</i>	200	1300	1,2	35,3	42,1
<i>250/1,0/1250</i>	250	1250	1,0	50,0	58,2
<i>250/0,8/1300</i>	250	1300	0,8	57,4	65,9
<i>250/1,0/1300</i>	250	1300	1,0	50,0	58,2
<i>250/1,2/1300</i>	250	1300	1,2	44,0	52,5
<i>250/1,4/1300</i>	250	1300	1,4	39,9	48,2
<i>250/1,0/1400</i>	250	1400	1,0	50,0	58,2
<i>300/1,3/1250</i>	300	1250	1,3	50,0	60,3
<i>300/1,0/1300</i>	300	1300	1,0	59,8	70,2
<i>300/1,2/1300</i>	300	1300	1,2	52,7	63,0
<i>300/1,3/1300</i>	300	1300	1,3	50,0	60,3
<i>300/1,4/1300</i>	300	1300	1,4	47,3	57,6
<i>300/1,3/1400</i>	300	1400	1,3	50,0	60,3
<i>350/1,6/1250</i>	350	1250	1,6	50,0	61,2
<i>350/1,6/1300</i>	350	1300	1,6	50,0	61,2
<i>350/1,6/1400</i>	350	1400	1,6	50,0	61,2
<i>390/1,8/1250</i>	390	1250	1,8	50,0	63,3
<i>390/1,8/1300</i>	390	1300	1,8	50,0	63,3
<i>390/1,8/1400</i>	390	1400	1,8	50,0	63,3

$\dot{V}_{g,SD}$: Gasvolumenstrom der Sekundärdüse

Ω : Gasmischungsverhältnis nach Gleichung (3-2)

T_{Ofen} : Regeltemperatur im Schmelzbereich

$\dot{Q}_{F,SD}$: Brennerleistung der Sekundärdüse

\dot{Q}_F : Brennerleistung gesamt

B. Informationen zur Auswertung der Versuchsproben

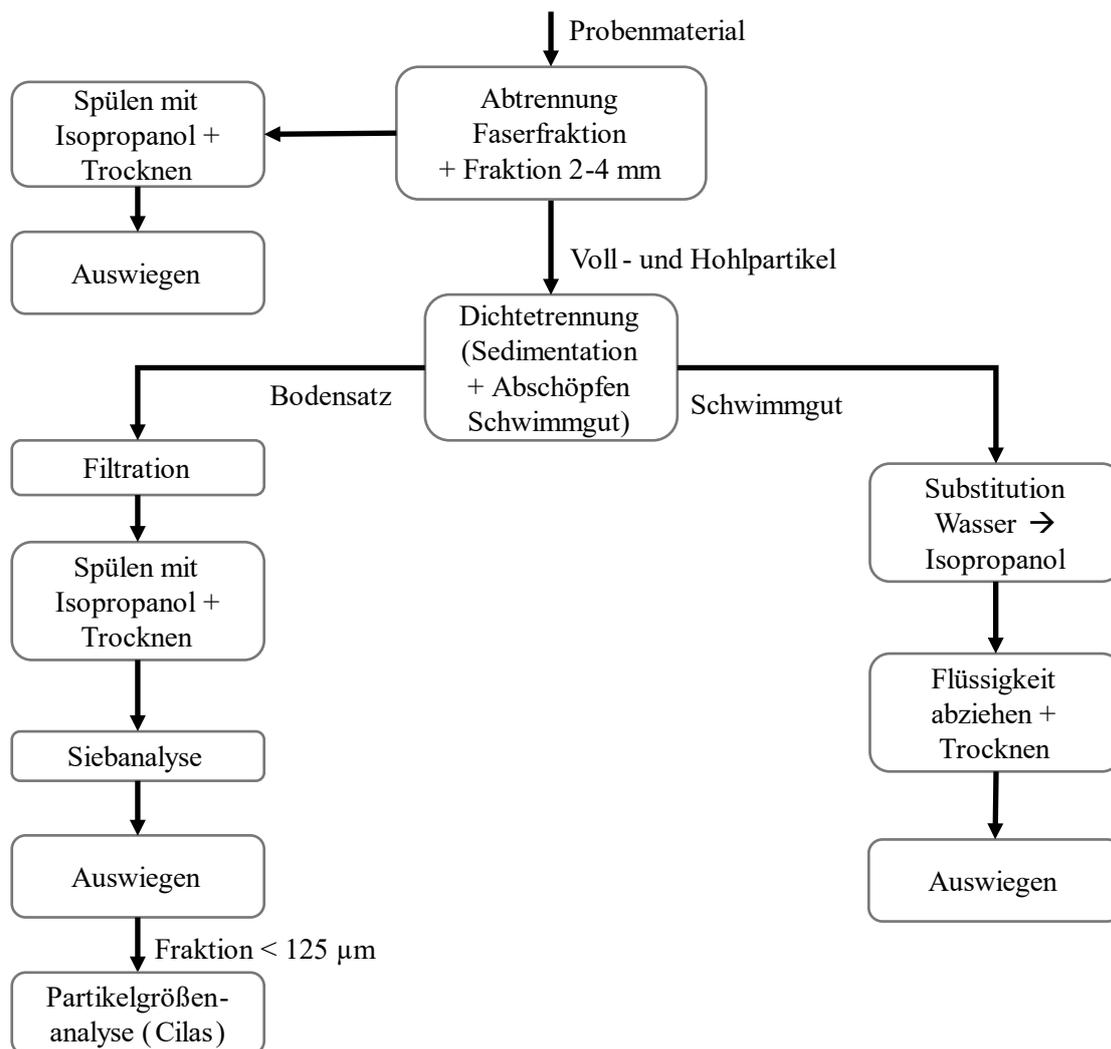


Abbildung B-1: Probenanalyse der Zerstäubungsversuche.

Auswertung des Schwimmgutes

Das Auswiegen der gebildeten Mikrohohlglaskugeln wurde nach folgendem Vorgehen durchgeführt:

1. Vorbereitung Trichter
 - a. Reinigung des Trichters (Polypropylen) mit deionisiertem Wasser und Isopropanol
 - b. Trocknung unter Luft
 - c. Entladung der Probenbehälter durch Lagerung auf geerdeter Metalloberfläche (mind. 48 h)
 - d. Bestimmung des Leergewichts m_{leer} (3x pro Trichter)
2. Einbau in Laboraufbau
3. Separation der MHGK gemäß folgender Abbildung:

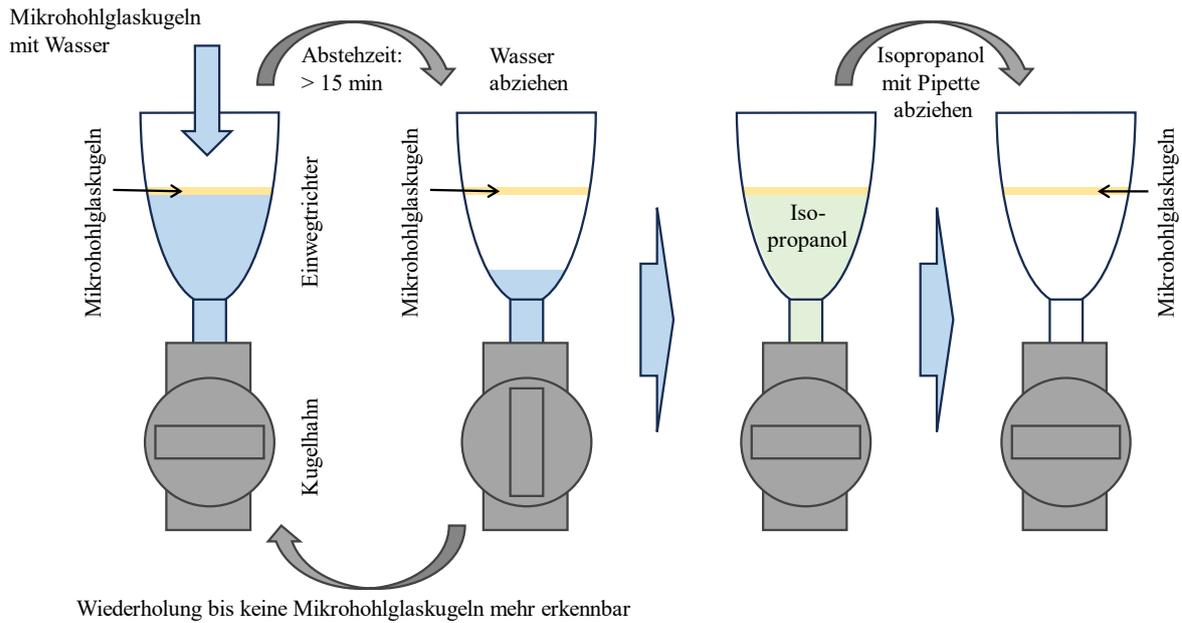


Abbildung B-2: Schemadarstellung des Separationsverfahrens der Mikrohohlglaskugeln in Einwegtrichter.

4. Auswiegen Probenmaterial

- a. Entladung der Probenbehälter durch Lagerung auf geerdeter Metalloberfläche (mind. 48 h)
- b. Bestimmung Gesamtgewicht m_{gesamt} (3x pro Trichter)
- c. Berechnung Probengewicht m_{MHGK} bzw. Ausbeute unter Einbeziehung der gesamten Probenmasse m_{Probe} (Mikrohohlglaskugeln und Bodensatz)
- d. Berechnung der Ausbeute Y_{MHGK} nach:

$$Y_{\text{MHGK}} = \frac{m_{\text{MHGK}}}{m_{\text{Probe}} + m_{\text{MHGK}}} = \frac{m_{\text{gesamt}} - m_{\text{leer}}}{m_{\text{Probe}} + (m_{\text{gesamt}} - m_{\text{leer}})} \quad (\text{B-1})$$

Auswertung der Vollkugelfraktion

1. Trocknen des mit Isopropanol gespülten Probenmaterials für 12 h bei 60 °C
2. Durchführen Siebprozess an Siebturm (AS200, RETSCH GmbH, Haan, Deutschland)
 - Dauer Siebprozess: 10 min
 - Vibrationsfrequenz: 60 Hz
 - ermittelte Siebklassen:
 - > 2 mm, 1 – 2 mm, 0,5 – 1 mm, 0,25 – 0,5 mm, 0,125 – 0,250 mm, < 125 µm
3. Auswiegen der einzelnen Siebfractionen

Auswertung der Größenverteilung mittels Granulometrie

Das Messprinzip des verwendeten Partikelgrößenanalysators (CILAS® 1090, CILAS (3P Instruments GmbH & Co.KG), Odelzhausen, Deutschland) basiert auf dem Effekt der Laserbeugungsmethode bzw. -streuung durch einen einfallenden Laserstrahl auf die Partikel. Die Beugungseffekte sind für Partikeldurchmesser ab der zehnfachen Wellenlänge des einfallenden Lichts durch die Fraunhofer-Beugung beschrieben. Darunter findet bis zu einer Größe von etwa einem Zehntel der Wellenlänge des Lichts die Mie-Streuung statt, bei welcher das Licht durch das Partikel in verschiedene Richtungen gestreut wird. Während eines Messvorgangs werden die von den Partikelgrößen abhängigen Streuungsmuster ermittelt und durch Rückrechnung die Partikelgrößen bestimmt. Dies setzt die Kenntnis der Verteilungsmuster voraus, welche in der Auswertesoftware hinterlegt sind. Aufgrund des hohen Berechnungsaufwands wird häufig lediglich die Fraunhofer Beugungstheorie verwendet, welche jedoch keine Messungen für Partikel im Submikrometerbereich erlaubt. [131]

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Messungen wurden ausschließlich auf Basis der Fraunhofer-Beugungstheorie durchgeführt. Dies hat zum einen den Hintergrund, dass Untersuchungen der Siebfraktionen keine signifikanten Anteile an Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ erkennen ließen. Zum anderen sind für die Berücksichtigung der Mie-Theorie Kenntnisse über die Brechungsindizes der Partikel sowie des umgebenden Mediums notwendig [131,151]. Der verwendete Partikelgrößenanalysator besitzt zwei Laser mit Wellenlängen von 635 nm und 830 nm.

Für die Messung der Partikelproben wurde jeweils folgendes Messprotokoll verwendet:

1. Vorab: Ultraschall + Pumpe + Rührer (10 s)
2. Messdauer: 60 s
3. Drehzahl Pumpe: 120 1/min
4. Drehzahl Rührer: 330 1/min

Vor jeder Probe wurde eine Hintergrundmessung für 30 s bei sonst gleichen Parametern durchgeführt. Die Proben wurden für die Messung in Wasser dispergiert.

Als Vergleichsmessung wurden kommerzielle Mikrohohlglaskugeln vom Typ iM16K der Marke 3M® mit einem angegebenen mittleren Partikeldurchmesser von 20 μm verwendet. Die Vergleichsmessung ergab einen mittleren Partikeldurchmesser von 18,91 μm . Als weitere Vergleichsmessung wurden Glaskugeln mit vermessen, deren Verteilung durch eine externe Referenzmessung in Abbildung B-3 verglichen wird. Bei der Referenzmessung wurde ein Partikelanalysator vom Typ Camsizer X2 (Microtrac Retsch GmbH, Haan, Deutschland) verwendet, welcher auf Bildauswerteverfahren basiert.

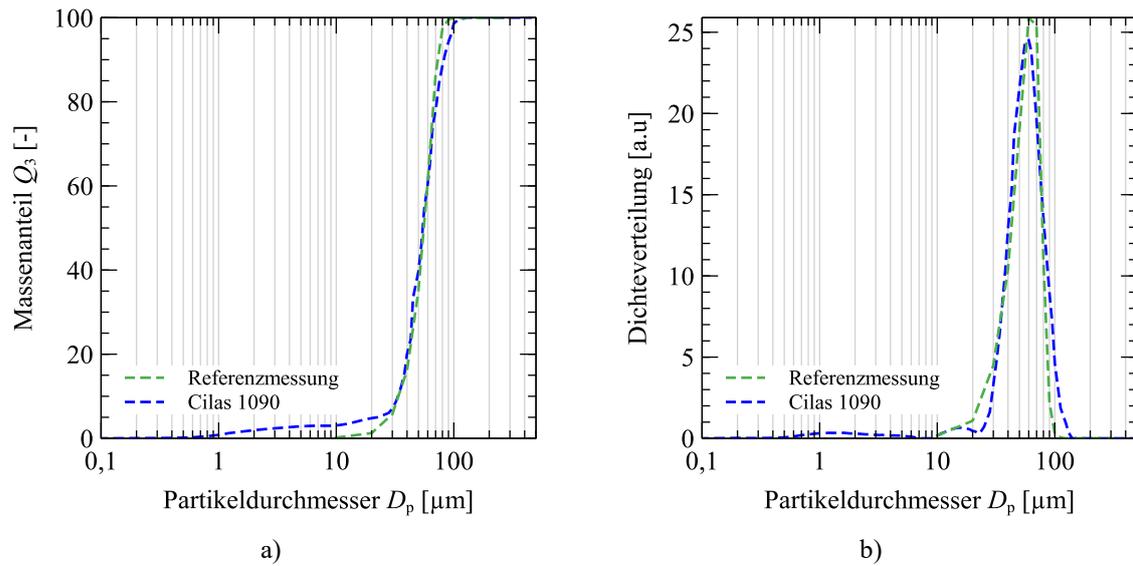


Abbildung B-3: Vergleich des verwendeten Partikelanalyzers Cilas 1090 mit Referenzgerät bei kommerziellen Glaskugeln a) Summenkurve der Größenverteilung b) Dichteverteilung (skaliert).

C. Weiterführende Informationen zur Strömungssimulation

Modelldarstellungen

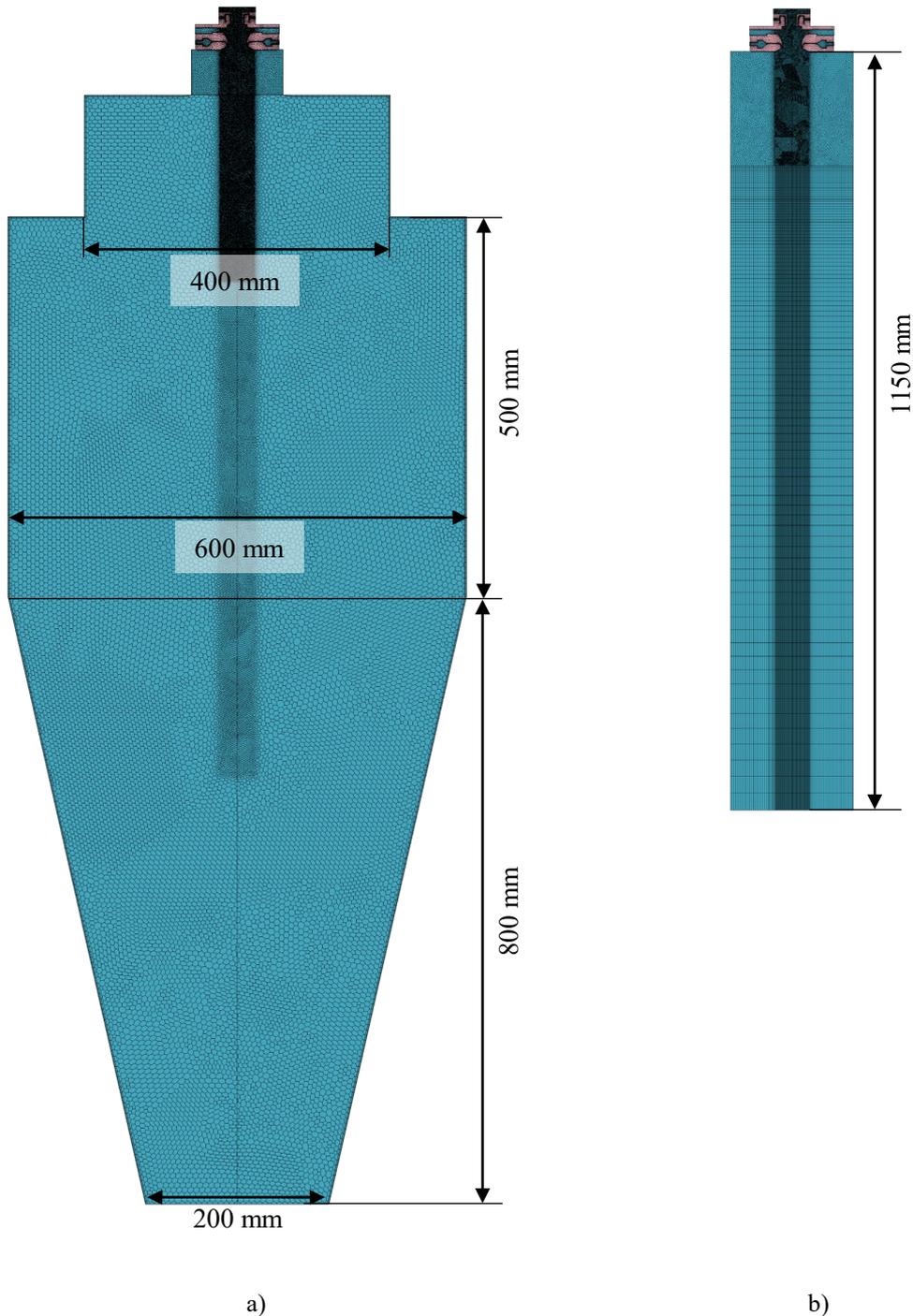


Abbildung C-4: Gesamtdarstellung der verwendeten Modelle für die Strömungssimulationen
a) Gesamtmodell b) Teilmodell.

Tabelle C-2: vorgegebene Gasvolumenströme für durchgeführte Simulationen in l/min.

Versuchs- bezeichnung	Sekundärdüse				Primärdüse			
	CH ₄	O ₂	Druck- luft	\dot{V}_{gesamt}	CH ₄	O ₂	Druck- luft	\dot{V}_{gesamt}
<i>150/1,0/1300</i>	50,0	100,0	0,0	150,0	7,8	14,6	0,0	22,5
<i>150/1,2/1300</i>	44,0	106,0	0,0	150,0	7,8	14,6	0,0	22,5
<i>200/1,0/1300</i>	66,6	33,3	0,0	199,9	11,4	19,4	0,0	30,8
<i>200/1,2/1300</i>	59,0	141,0	0,0	200,0	11,4	19,4	0,0	30,8
<i>250/1,0/1250</i>	83,5	166,5	0,0	250,0	14,2	22,8	0,0	37,0
<i>250/0,8/1300</i>	96,0	154,0	0,0	250,0	14,2	22,8	0,0	37,0
<i>250/1,0/1300</i>	83,5	166,5	0,0	250,0	14,2	22,8	0,0	37,0
<i>250/1,2/1300</i>	73,5	150,0	26,5	250,0	14,2	22,8	0,0	37,0
<i>250/1,4/1300</i>	66,6	167,0	18,1	251,7	14,2	22,8	0,0	37,0
<i>250/1,0/1400</i>	83,5	166,5	0,0	250,0	14,2	22,8	0,0	37,0
<i>300/1,3/1250</i>	83,5	153,0	63,5	300,0	17,2	28,3	0,0	45,5
<i>300/1,0/1300</i>	100,0	200,0	0,0	300,0	17,2	28,3	0,0	45,5
<i>300/1,2/1300</i>	88,0	169,0	43,0	300,0	17,2	28,3	0,0	45,5
<i>300/1,3/1300</i>	83,5	153,0	63,5	300,0	17,2	28,3	0,0	45,5
<i>300/1,4/1300</i>	79,0	206,0	15,0	300,0	17,2	28,3	0,0	45,5
<i>300/1,3/1400</i>	83,5	153,0	63,5	300,0	17,2	28,3	0,0	45,5
<i>350/1,6/1300</i>	83,5	140,0	126,5	350,0	18,7	32,5	0,0	51,2
<i>350/1,6/1400</i>	83,5	140,0	126,5	350,0	18,7	32,5	0,0	51,2
<i>390/1,8/1300</i>	83,5	127,0	179,5	390,0	22,4	36,9	0,0	59,3
<i>390/1,8/1400</i>	83,5	127,0	179,5	390,0	22,4	36,9	0,0	59,3

Tabelle C-3: Im Rahmen der Simulation verwendete Sutherland-Konstanten S für verschiedene Gasspezies.

Spezies	η_0 [Pa·s] x 10^{-5}	T_0 [°C]	S [K]	Quelle
O₂	1,919	0	139	[136]
N₂	1,663	0	107	[136]
CO₂	1,370	0	222	[136]
CO	1,657	0	136	[136]
H₂	8,411	0	97	[136]
H₂O	1,120	76,85	1064	[136]
NO	1,78	0	128	[152]
CH₄	1,02	0	164	[152]

D. Weiterführende Informationen zum Berechnungsschema der Glastemperatur am Zerstäubungspunkt

Für die Berechnung der konvektiven Wärmeübertragung \dot{Q}_{konv} nach Gleichung (3-9) wird der allgemeine Fall des längs umströmten Zylinders nach Böckh und Wetzel [137] verwendet. Der dazu benötigte Wärmeübertragungskoeffizient α ist dazu wie folgt definiert

$$\alpha = \frac{\lambda_g Nu_{L,Zyl}}{L} \quad (\text{D-2})$$

L entspricht der Länge der unterteilten diskreten Zylinderelemente. Die benötigte Nußelt-Zahl $Nu_{L,Zyl}$ für den Fall einer Strömung längs eines Zylinders ist wie folgt angegeben:

$$Nu_{L,Zyl} = (1 + 2,3 (L/D_1) Re_L^{-0,5}) Nu_L \quad (\text{D-3})$$

D_1 entspricht dem Durchmesser des Schmelzstrahls. Re_L berechnet sich gemäß

$$Re_L = \frac{u_g L \rho_g}{\eta_g} \quad (\text{D-4})$$

Die Nußelt-Zahl Nu_L ist für eine längs umströmte, ebene Wand der Länge L angegeben und, je nach turbulentem oder laminarem Strömungsfall, wie folgt definiert:

$$Nu_{L,lam} = 0,644 \sqrt[3]{Pr} \sqrt{Re_L} \quad \text{für } Re_L < 10^5 \quad (\text{D-5})$$

$$Nu_{L,turb} = \frac{0,037 Re_L^{0,8} Pr}{1 + 2,443 Re_L^{-0,1} (Pr^{2/3} - 1)} \quad \text{für } 5 \cdot 10^5 < Re_L < 10^7 \quad (\text{D-6})$$

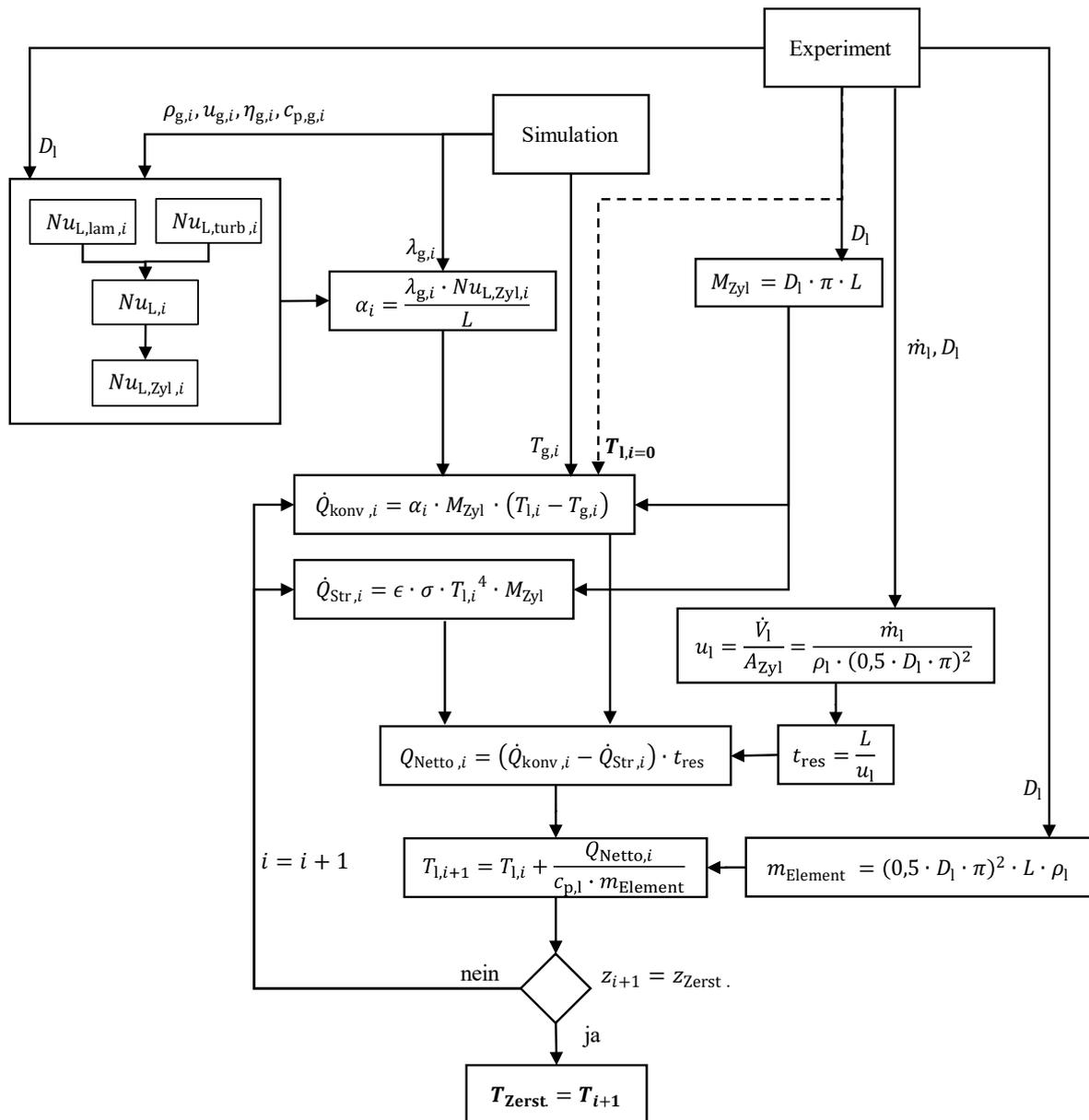
Auch gibt es einen Übergangsbereich, welcher durch folgende Gleichung angegeben ist:

$$Nu_L = \sqrt{Nu_{L,lam}^2 + Nu_{L,turb}^2} \quad \text{für } 10 < Re_L < 10^7 \quad (\text{D-7})$$

Die in Gleichung (D-5) und (D-6) verwendete Prandtl-Zahl Pr berechnet sich nach Gleichung (2-34). Zusammen mit dem Strahlungsverlust \dot{Q}_{str} aus Gleichung (3-10) durch die Schmelze ergibt sich die Nettowärmeleistung \dot{Q}_{Netto} pro Berechnungsschritt nach Gleichung (3-11). Durch Multiplikation mit der rechnerischen Verweilzeit des Schmelzelements in dieser Position von $t_{\text{res,Schmelze}}$ der Schmelze ergibt sich daraus der übertragene Nettowärmestrom Q_{Netto} . Daraus ergibt sich für Element i unter Einbeziehung der Temperatur $T_{1,i}$ sowie der Masse des diskreten Elements m_{Element} und der Wärmekapazität der Schmelze folgende neue Temperatur $T_{1,i+1}$:

$$T_{1,i+1} = T_{1,i} + \frac{Q_{\text{Netto},i}}{c_{p,l} m_{\text{Element}}} \quad (\text{D-8})$$

Mit $T_{1,i+1}$ wird die Temperaturänderung an der Position des nächsten Elements berechnet, bis der angenommene Zerstäubungspunkt erreicht wird. Eine detaillierte Darstellung des Berechnungsalgorithmus befindet sich in Abbildung D-5.



D_1 : Schmelzstrahldurchmesser

\dot{m}_1 : Schmelzmassenfluss

$T_{l,i}$: Temperatur der Schmelze an Position i

$T_{g,i}$: Gastemperatur an Position i

$\rho_{g,i}$: Gasdichte an Position i

$u_{g,i}$: Gasgeschwindigkeit an Position i

$\eta_{g,i}$: Gasviskosität an Position i

$c_{p,g,i}$: Wärmekapazität des Gases an Position i

$\lambda_{g,i}$: Wärmeleitfähigkeit des Gases an Position i

Abbildung D-5: Schema zur Berechnung der Temperatur der Glasschmelze in Abhängigkeit der Position.

E. Ergänzende experimentelle Ergebnisse

Tabelle E-4: Ergebnisse der EDX-Analyse der Laborschmelzen der Glas- und Ablagerungs-oberflächen, Werte sind in Gew.-% angegeben.

SO ₃ -Anteil [Gew.-%]	1,0		1,5		2,0	
	Glas	Glas	Ablagerung	Glas	Ablagerung	
O	48,10 ±0,64	53,78 ±0,41	39,63 ±5,95	55,10 ±1,96	39,65 ±11,48	
Na	9,25 ±0,05	9,91 ±0,71	11,88 ±14,61	11,09 ±0,60	15,63 ±13,42	
Al	2,07 ±0,08	1,58 ±0,13	0,03 ±0,03	0,95 ±0,02	0,05 ±0,05	
Si	25,51 ±0,36	20,34 ±0,89	0,12 ±0,12	14,65 ±0,28	0,16 ±0,20	
S	0,60 ±0,14	0,52 ±0,18	23,22 ±6,90	1,17 ±0,94	22,98 ±9,54	
K	9,70 ±0,29	7,16 ±0,45	13,25 ±10,91	7,12 ±0,42	9,13 ±8,16	
Ca	4,77 ±0,13	6,15 ±0,80	10,23 ±8,53	9,88 ±1,20	12,40 ±10,86	
Zn	0,00 ±0,00	0,56 ±0,81	0,64 ±0,73	0,03 ±0,06	0,00 ±0,00	

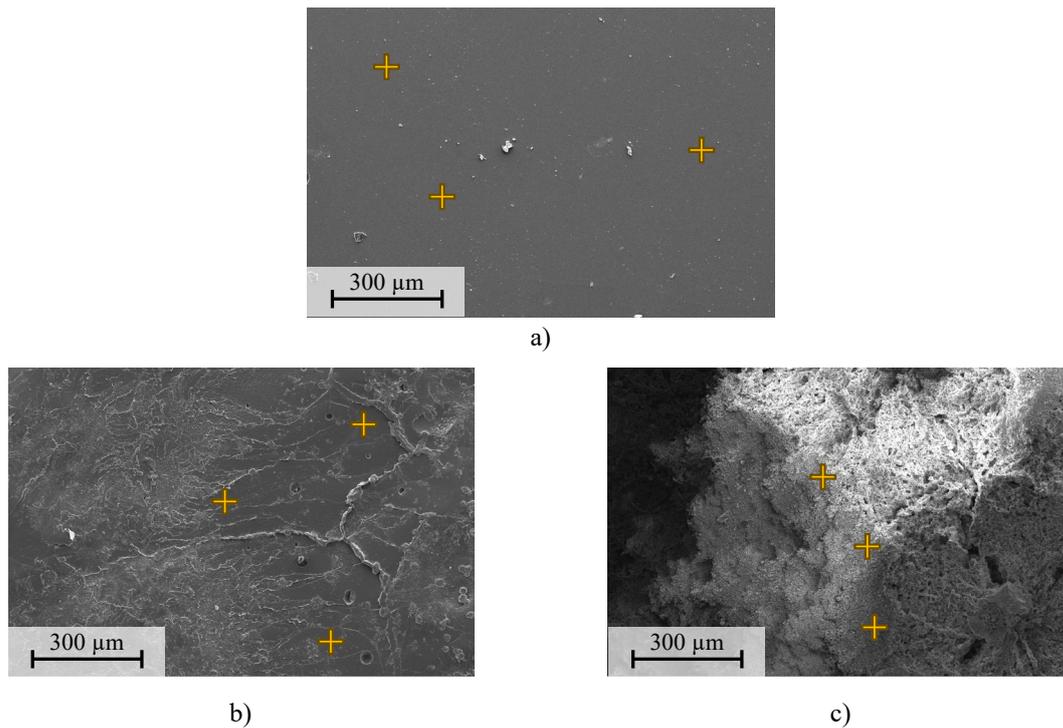


Abbildung E-6: REM-Aufnahmen der mittels EDX untersuchten Oberflächen mit markierten Messpunkten der EDX-Analyse der Probe mit a) 1,0 Gew.-% SO_3 b) Oberfläche Glas bei 2,0 Gew.-% SO_3 c) Oberfläche Ablagerung bei 2,0 Gew.-% SO_3 .

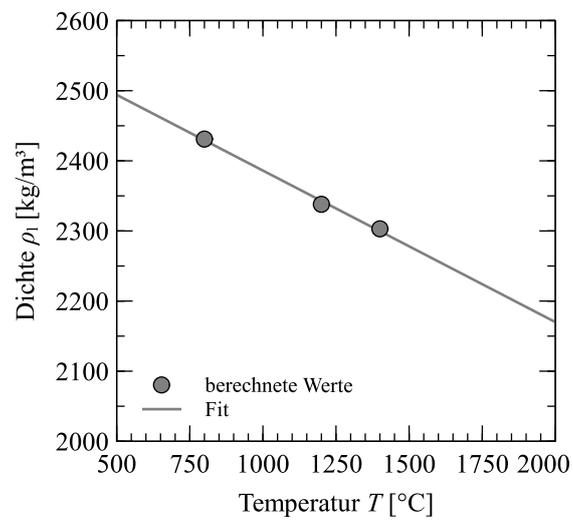


Abbildung E-7: berechnete temperaturabhängige Dichte der verwendeten Glaszusammensetzung mit SciGlass®.

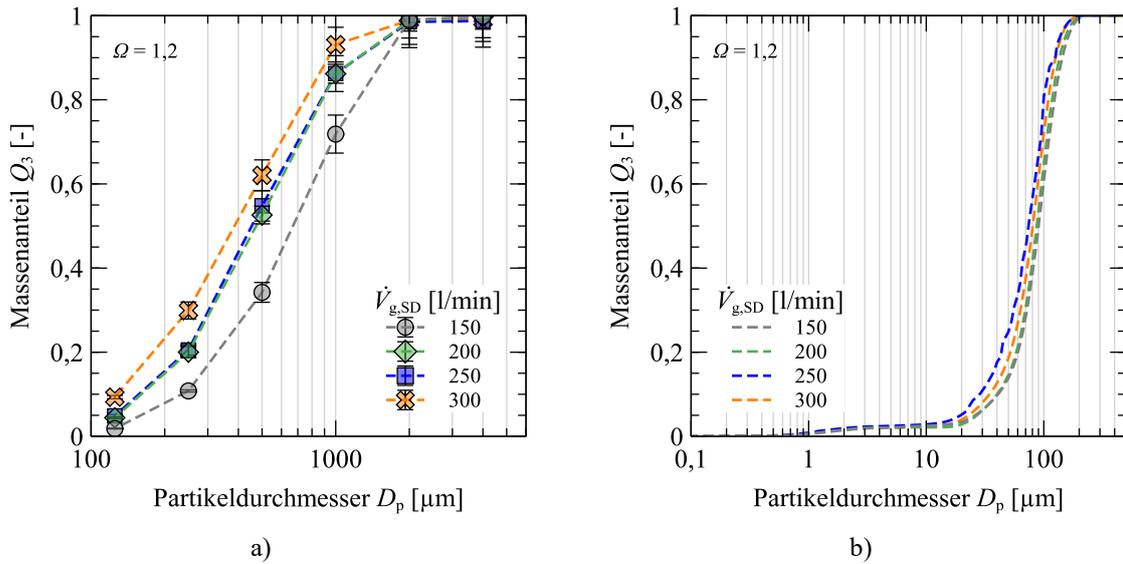


Abbildung E-8: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ und $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\Omega = 1,2$ a) Summenkurve aller Partikel b) Detailbetrachtung der Feinstfraktion < 125 μm .

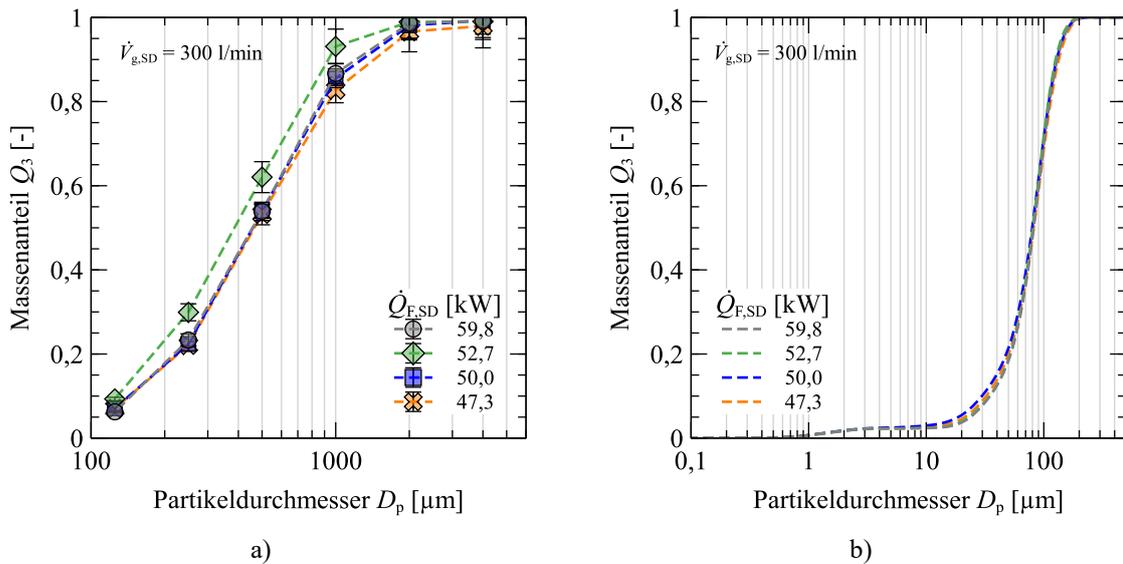


Abbildung E-9: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ und $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ a) Summenkurve aller Partikel b) Detailbetrachtung der Feinstfraktion < 125 μm .

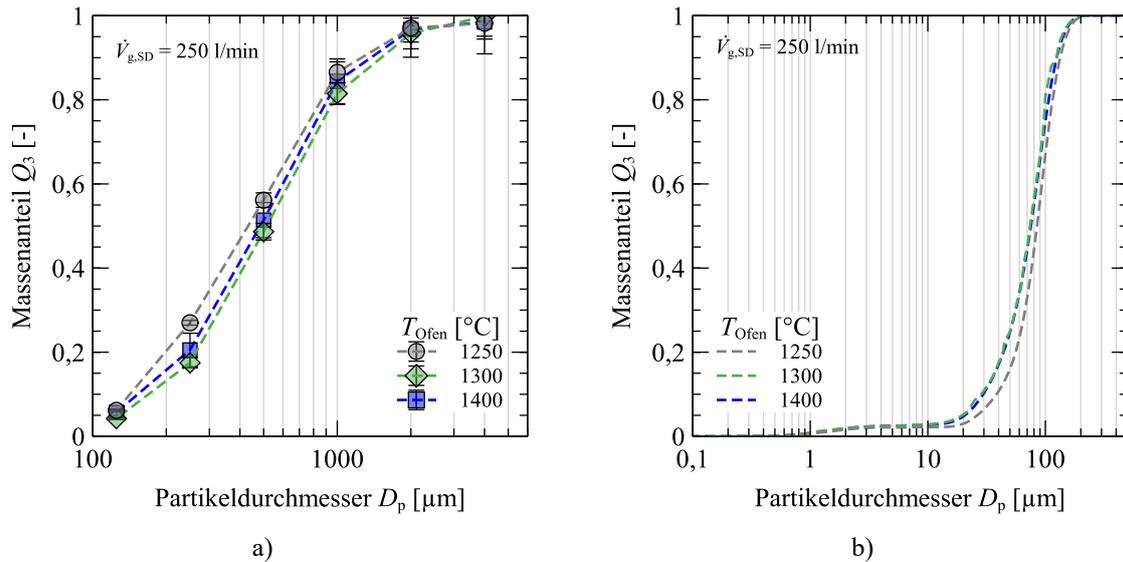


Abbildung E-10: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Ofentemperatur T_{Ofen} und bei $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ mit $\dot{Q} = 1,0$ a) Summenkurve aller Partikel b) Detailbetrachtung der Feinstfraktion $< 125 \mu\text{m}$.

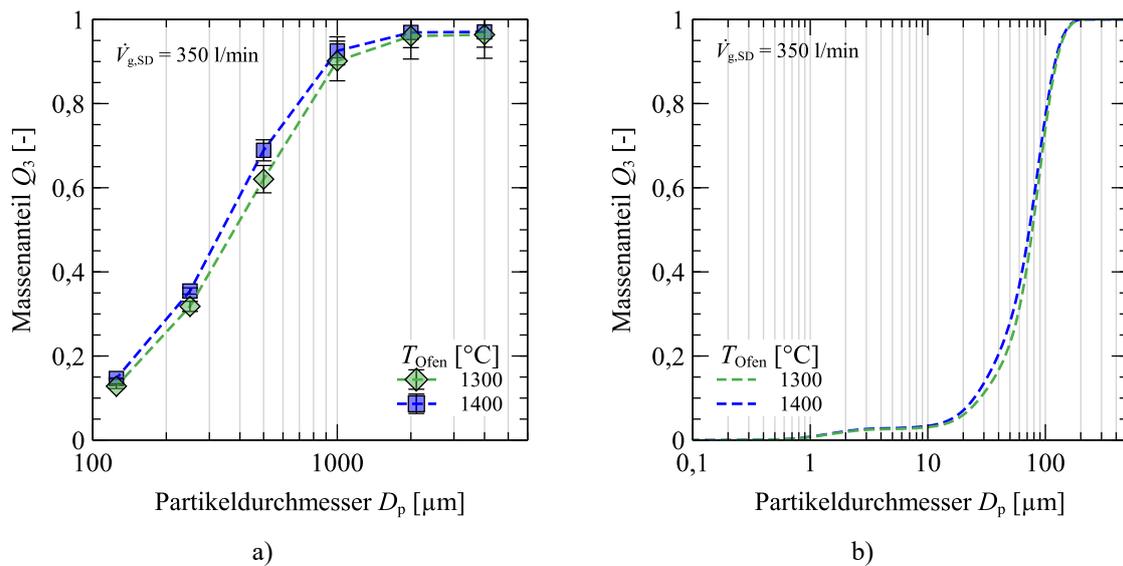


Abbildung E-11: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Ofentemperatur T_{Ofen} und bei $\dot{V}_{g,SD} = 350 \text{ l/min}$ mit $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ a) Summenkurve aller Partikel b) Detailbetrachtung der Feinstfraktion $< 125 \mu\text{m}$.

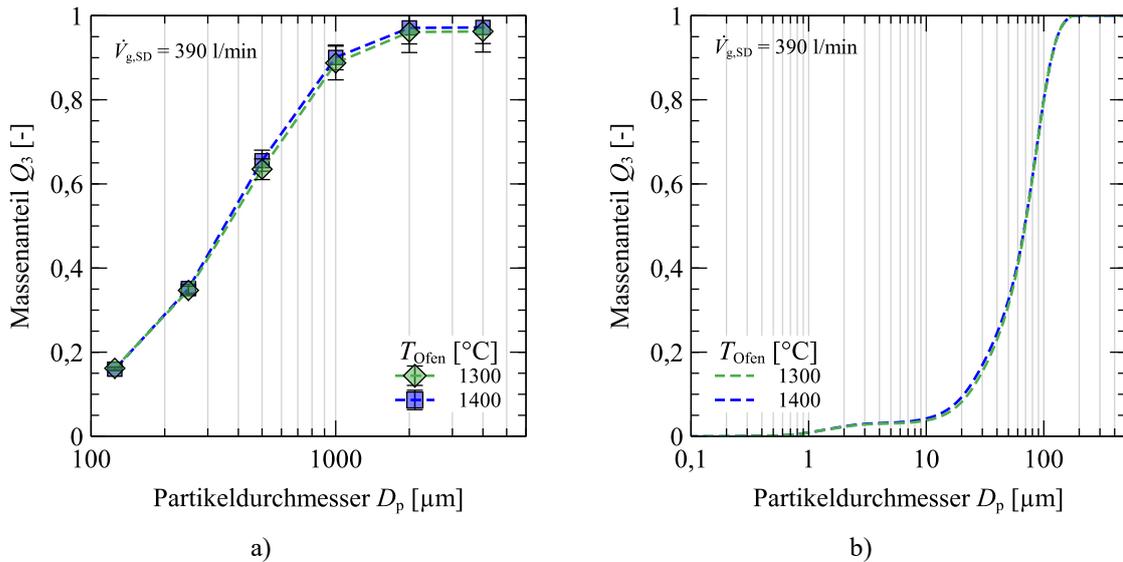


Abbildung E-12: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Ofentemperatur T_{Ofen} und bei $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 390 \text{ l/min}$ mit $\dot{Q}_{\text{F,SD}} = 50 \text{ kW}$ a) Summenkurve aller Partikel b) Detailbetrachtung der Feinstfraktion $< 125 \mu\text{m}$.

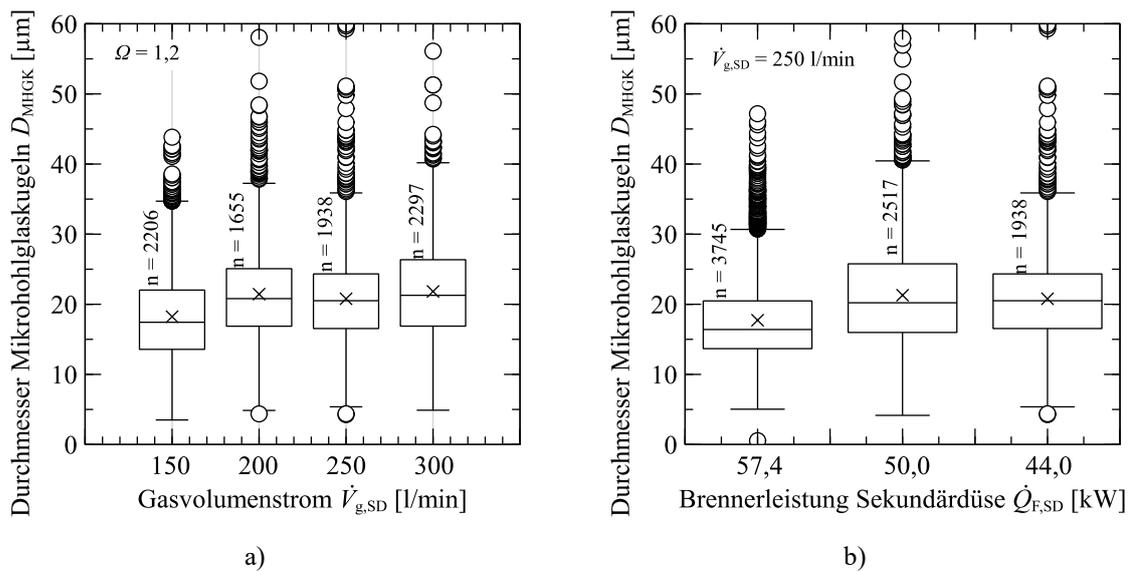


Abbildung E-13: Größenverteilung gebildeter Mikrohohlglaskugeln verschiedener Versuche mit $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ °C}$ a) in Abhängigkeit der Gasvolumenstroms bei $\Omega = 1,2$ b) in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{\text{F,SD}}$ bei $\dot{V}_{\text{g,SD}} = 250 \text{ l/min}$.

F. Ergänzende Ergebnisse zur Strömungssimulation

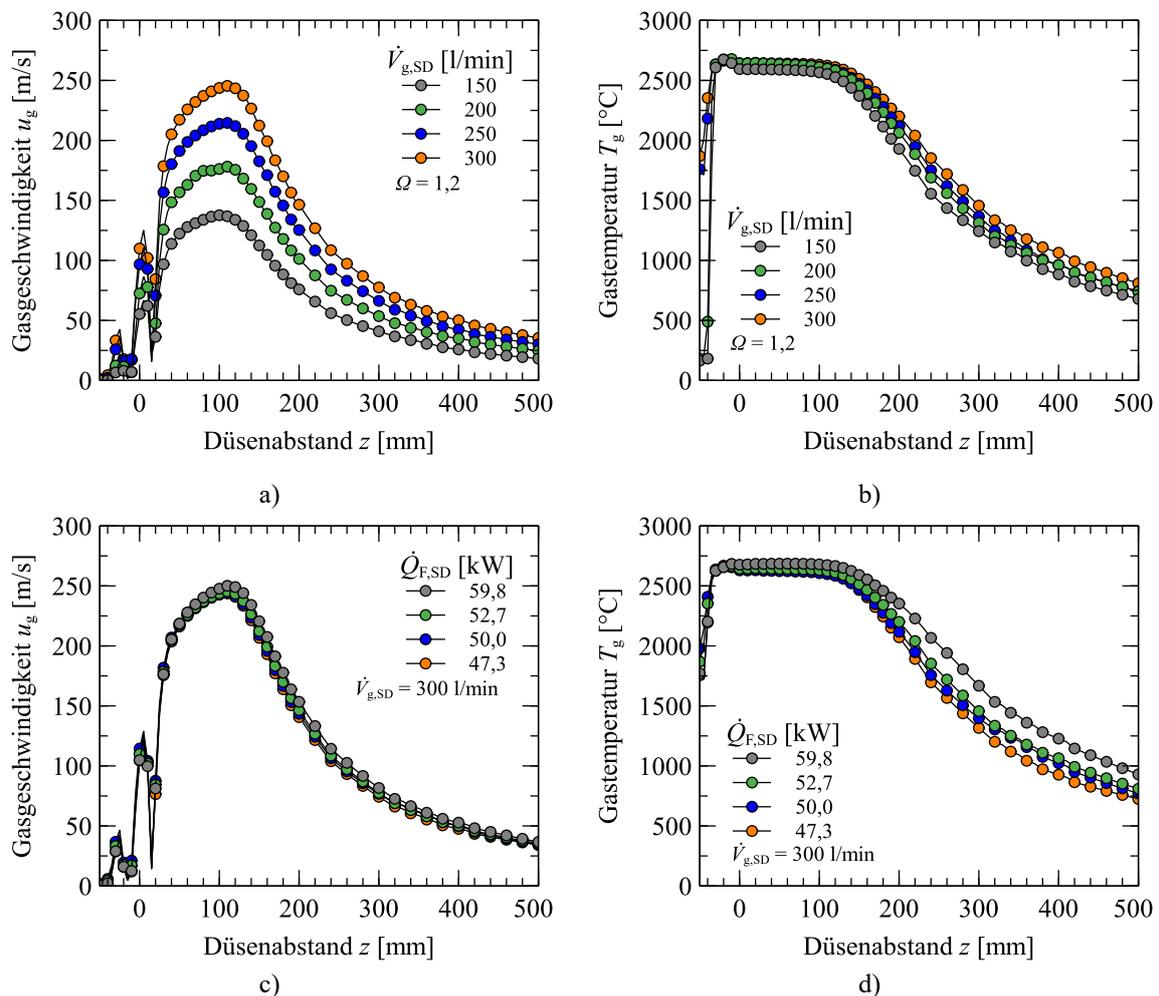


Abbildung F-14: Berechneter Verlauf der Gasgeschwindigkeiten und -temperaturen im Teilmodell entlang der Symmetrieachse a)-b) Gasgeschwindigkeit u_g und -temperatur T_g in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ bei $\Omega = 1,2$, c)-d) Gasgeschwindigkeit u_g und -temperatur T_g in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min.

G. Experimentell und simulativ ermittelte Prozessparameter

Tabelle G-5: experimentelle Prozessparameter im Zerstäubungspunkt (Unsicherheit durch vier Proben pro Versuch ermittelt).

Versuchs- bezeichnung	\dot{m}_1 [g/s]	D_1 [mm]	$D_{50,3}$ [μm]	Y_{MHGK} [ppm]	GMR [-]
150/1,0/1300	2,25 ± 0,23	1,25 ± 0,05	844 ± 60	0,0 ±	1,52 ± 0,16
150/1,2/1300	2,08 ± 0,17	1,11 ± 0,08	669 ± 21	2,3 ± 2,1	1,67 ± 0,15
200/1,0/1300	1,72 ± 0,05	1,04 ± 0,19	531 ± 22	5,1 ± 3,0	2,66 ± 0,10
200/1,2/1300	2,12 ± 0,24	1,12 ± 0,17	474 ± 6	2,8 ± 1,6	2,20 ± 0,26
250/1,0/1250	1,24 ± 0,06	1,04 ± 0,11	433 ± 11	20,3 ± 2,5	4,58 ± 0,25
250/0,8/1300	1,88 ± 0,05	1,22 ± 0,12	482 ± 14	17,9 ± 10,6	2,95 ± 0,09
250/1,0/1300	2,26 ± 0,21	1,38 ± 0,10	514 ± 23	13,7 ± 3,5	2,50 ± 0,24
250/1,2/1300	2,14 ± 0,39	1,06 ± 0,13	456 ± 26	11,2 ± 2,1	2,68 ± 0,49
250/1,4/1300	1,81 ± 0,04	1,06 ± 0,13	465 ± 24	6,2 ± 1,4	3,24 ± 0,09
250/1,0/1400	2,46 ± 0,66	1,16 ± 0,09	486 ± 40	17,1 ± 4,9	2,31 ± 0,62
300/1,3/1250	1,77 ± 0,10	1,16 ± 0,08	415 ± 10	25,5 ± 2,0	3,88 ± 0,23
300/1,0/1300	1,79 ± 0,08	1,31 ± 0,15	459 ± 18	29,8 ± 5,2	3,83 ± 0,18
300/1,2/1300	1,90 ± 0,12	1,88 ± 0,17	382 ± 3	18,8 ± 3,2	3,62 ± 0,23
300/1,3/1300	2,24 ± 0,35	1,48 ± 0,17	459 ± 15	19,8 ± 3,2	3,08 ± 0,49
300/1,4/1300	2,35 ± 0,58	1,45 ± 0,03	465 ± 25	11,9 ± 2,8	2,63 ± 0,65
300/1,3/1400	2,37 ± 0,30	1,37 ± 0,11	402 ± 6	68,5 ± 4,7	2,91 ± 0,37
350/1,6/1300	1,50 ± 0,24	1,29 ± 0,14	380 ± 15	20,5 ± 2,1	5,36 ± 0,85
350/1,6/1400	2,38 ± 0,37	1,31 ± 0,13	339 ± 2	85,5 ± 6,8	3,38 ± 0,53
390/1,8/1300	1,52 ± 0,16	1,14 ± 0,06	362 ± 8	64,4 ± 11,1	5,94 ± 0,61
390/1,8/1400	1,96 ± 0,29	1,35 ± 0,08	351 ± 6	173,4 ± 32,5	4,60 ± 0,69

Tabelle G-6: simulierte Prozessparameter im Zerstäubungspunkt (Simulationen im Freistrahlmmodell).

Versuchs- bezeichnung	u_g [m/s]	ρ_g [kg/m ³]	η_g [Pa·s] $\times 10^{-05}$	T_g [°C]	λ_g [W/(m·K)]	$c_{p,g}$ [J/(kg·K)]
150/1,0/1300	137,4	0,110	7,776	2556,0	0,283	1867,9
150/1,2/1300	137,3	0,109	7,795	2566,6	0,283	1816,5
200/1,0/1300	177,6	0,102	7,842	2622,0	0,290	1920,0
200/1,2/1300	176,1	0,107	7,806	2584,0	0,286	1848,9
250/1,0/1250	215,6	0,100	7,870	2638,1	0,291	1948,6
250/0,8/1300	215,3	0,094	7,891	2649,5	0,292	2021,6
250/1,0/1300	215,6	0,100	7,870	2638,1	0,291	1948,6
250/1,2/1300	212,6	0,104	7,784	2591,6	0,286	1878,4
250/1,4/1300	211,6	0,108	7,790	2568,2	0,284	1831,5
250/1,0/1400	215,6	0,100	7,870	2638,1	0,291	1948,6
300/1,3/1250	242,1	0,104	7,762	2586,7	0,286	1881,3
300/1,0/1300	248,1	0,097	7,905	2661,0	0,293	1979,2
300/1,2/1300	244,0	0,102	7,815	2613,6	0,289	1912,9
300/1,3/1300	242,1	0,104	7,762	2586,7	0,286	1881,3
300/1,4/1300	241,8	0,106	7,847	2601,8	0,287	1862,2
300/1,3/1400	242,1	0,104	7,762	2586,7	0,286	1881,3
350/1,6/1300	262,0	0,109	7,662	2535,5	0,281	1817,1
350/1,6/1400	262,0	0,109	7,662	2535,5	0,281	1817,1
390/1,8/1300	278,7	0,108	7,644	2532,1	0,281	1823,7
390/1,8/1400	278,7	0,108	7,644	2532,1	0,281	1823,7

Tabelle G-7: ermittelte Prozesskennzahlen im Zerstäubungspunkt (Simulationen im Freistrahlmmodell).

Versuchs- bezeichnung	$We_{g,rel}$ [-]	We_g [-]	Re_1 [-]	Oh [-]
150/1,0/1300	13,4 ± 3,1	13,5 ± 3,2	3,55 ± 1,82	0,87 ± 0,0013
150/1,2/1300	11,7 ± 2,8	11,8 ± 2,8	3,36 ± 1,73	1,02 ± 0,0015
200/1,0/1300	17,5 ± 5,1	17,6 ± 5,2	4,32 ± 2,34	0,72 ± 0,0009
200/1,2/1300	19,3 ± 5,3	19,5 ± 5,4	4,20 ± 2,24	0,82 ± 0,0011
250/1,0/1250	25,6 ± 6,4	25,7 ± 6,5	4,69 ± 2,32	0,48 ± 0,0005
250/0,8/1300	28,1 ± 7,0	28,3 ± 7,0	4,87 ± 2,54	0,55 ± 0,0007
250/1,0/1300	33,5 ± 8,1	33,7 ± 8,1	4,51 ± 2,32	0,60 ± 0,0008
250/1,2/1300	26,2 ± 6,8	26,4 ± 6,9	4,85 ± 2,54	0,77 ± 0,0009
250/1,4/1300	27,0 ± 7,0	27,2 ± 7,1	4,50 ± 2,36	0,71 ± 0,0008
250/1,0/1400	28,2 ± 6,8	28,5 ± 6,9	6,21 ± 3,20	0,61 ± 0,0007
300/1,3/1250	37,5 ± 9,0	37,7 ± 9,0	4,67 ± 2,40	0,58 ± 0,0006
300/1,0/1300	41,9 ± 10,8	42,1 ± 10,8	5,18 ± 2,71	0,44 ± 0,0005
300/1,2/1300	61,4 ± 15,1	61,5 ± 15,1	4,55 ± 2,36	0,31 ± 0,0004
300/1,3/1300	47,6 ± 12,3	47,9 ± 12,3	4,68 ± 2,45	0,51 ± 0,0006
300/1,4/1300	47,2 ± 10,9	47,4 ± 10,9	4,67 ± 2,38	0,55 ± 0,0007
300/1,3/1400	44,2 ± 10,7	44,5 ± 10,8	5,93 ± 3,06	0,48 ± 0,0006
350/1,6/1300	51,8 ± 13,1	52,0 ± 13,2	4,97 ± 2,59	0,40 ± 0,0004
350/1,6/1400	51,9 ± 13,0	52,2 ± 13,0	6,21 ± 3,23	0,49 ± 0,0006
390/1,8/1300	51,1 ± 12,0	51,3 ± 12,1	5,01 ± 2,57	0,48 ± 0,0005
390/1,8/1400	60,8 ± 14,4	61,1 ± 14,4	5,72 ± 2,93	0,42 ± 0,0005

H. Berechnete Glastemperaturen am Zerstäubungspunkt

Tabelle H-8: berechnete Glastemperaturen am Zerstäubungspunkt der durchgeführten Versuchseinstellungen, in Klammern ist die Erhöhung im Vergleich zur Ausgangstemperatur angegeben.

Versuchsbezeichnung	$T_{Zerst. [^{\circ}C]}$ (ΔT)	Versuchsbezeichnung	$T_{Zerst. [^{\circ}C]}$ (ΔT)
150/1,0/1300	1384 (176)	300/1,3/1250	1474 (291)
150/1,2/1300	1366 (158)	300/1,0/1300	1526 (318)
200/1,0/1300	1440 (232)	300/1,2/1300	1569 (361)
200/1,2/1300	1406 (198)	300/1,3/1300	1475 (267)
250/1,0/1250	1533 (350)	300/1,4/1300	1461 (253)
250/0,8/1300	1481 (273)	300/1,3/1400	1500 (220)
250/1,0/1300	1450 (242)	350/1,6/1300	1555 (347)
250/1,2/1300	1423 (215)	350/1,6/1400	1499 (219)
250/1,4/1300	1441 (233)	390/1,8/1300	1522 (314)
250/1,0/1400	1464 (184)	390/1,8/1400	1534 (254)

I. Ergänzende Ergebnisse zu berechnetem Verlauf der Tropfentemperatur

Voruntersuchung zum Einfluss der Materialparameter auf das Temperaturverhalten der Tropfen

Für die Betrachtung des Temperaturverlaufs der gebildeten Tropfen in der Prozesszone wurden für eine Abschätzung des Einflusses unterschiedlicher Schmelzparameter jeweils vorab Parameterstudien durchgeführt. Es wurden bei konstanten Startbedingungen ($D_d = 20 \mu\text{m}$, $u_0 = 5 \text{ m/s}$, $T_0 = 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, vertikale Flugrichtung) die Oberflächenspannung sowie die dynamische Viskosität der Schmelze variiert. Als Prozessparameter wurde die simulierte Gasphase mit $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ bei idealer Mischung ($\Omega = 1,0$) verwendet. Die variierten Wertebereiche, die maximale Änderung der ermittelten maximalen Tropfentemperatur sowie die maximale Verweilzeit der Tropfen über einer Temperatur oberhalb von $1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb dieses Wertebereichs sind in Tabelle I-9 dargestellt. Die in den jeweiligen Simulationen konstant gehaltenen Parametern entsprechen den Standardparametern in der Tabelle.

Die berechneten Temperaturverläufe zeigen, dass Viskosität und Oberflächenspannung mit Änderungen der Wertebereiche von teils weit weniger als 1 % kaum einen Einfluss auf den Temperaturverlauf haben.

Tabelle I-9: Änderung der maximalen Tropfentemperatur und Verweilzeit bei Temperaturen größer 1450 °C unter Variation der Materialparameter.

Parameter	Standard- werte	Werte- bereich	Wertebereich T_{\max} [K]	Wertebereich t_{res} (>1450 °C) [ms]
Oberflächen- spannung σ_1 [N/m]	0,175	0,15-0,2	2313,5-2313,8 (0,01 %)	1,96 (0 %)
Dynamische Viskosität η_1 [Pa·s]	0,5	0,05-1,5	2309,9-2314,8 (0,21 %)	1,95-1,96 (0,51 %)

Maximale Tropfentemperaturen und Verweilzeiten

Tabelle I-10: Aus Abbildung 4-43 sowie weiteren Versuchen ermittelte maximal erreichte Tropfentemperaturen und Verweilzeiten oberhalb 1450 °C.

	Tropfendurchmesser D_d [μm]					
	10	25	50	10	25	50
Versuchsbezeichnung	T_{\max} [°C]			$t_{\text{res},1450^\circ\text{C}}$ [ms]		
300/1,3/1300 ⁽¹⁾	2458	2256	2044	1,43	2,30	4,50
350/1,6/1300 ⁽¹⁾	2387	2191	2001	1,06	1,94	3,95
390/1,8/1300 ⁽¹⁾	2400	2191	1993	0,98	1,86	3,76
300/1,3/1400 ⁽¹⁾	2460	2261	2053	1,43	2,30	4,50
350/1,6/1400 ⁽¹⁾	2384	2178	1979	1,06	1,94	3,92
390/1,8/1400 ⁽¹⁾	2401	2194	1998	0,98	1,86	3,76
$u_0 = 25$ m/s; $\alpha_{\text{Sp}} = 0^\circ$ ⁽²⁾	2393	2163	1947	0,97	1,79	3,52
$u_0 = 25$ m/s; $\alpha_{\text{Sp}} = 30^\circ$ ⁽²⁾	2389	2145	1902	0,97	1,79	3,33
$u_0 = 25$ m/s; $\alpha_{\text{Sp}} = 60^\circ$ ⁽²⁾	2384	2102	1825	0,97	1,75	2,91
$u_0 = 1$ m/s; $\alpha_{\text{Sp}} = 30^\circ$ ⁽²⁾			1998			3,76
$z_{\text{Zerst.}} = 50$ mm ⁽²⁾	2496	2338	2132	1,15	2,05	4,06

⁽¹⁾ $z_0 = z_{\text{Zerst.}}$; $u_0 = 1$ m/s; $\alpha_{\text{Sp}} = 0^\circ$ ⁽²⁾ Versuchseinstellungen nach 390/1,8/1400

J. Ergänzende Ergebnisse zu empirischen Korrelationen

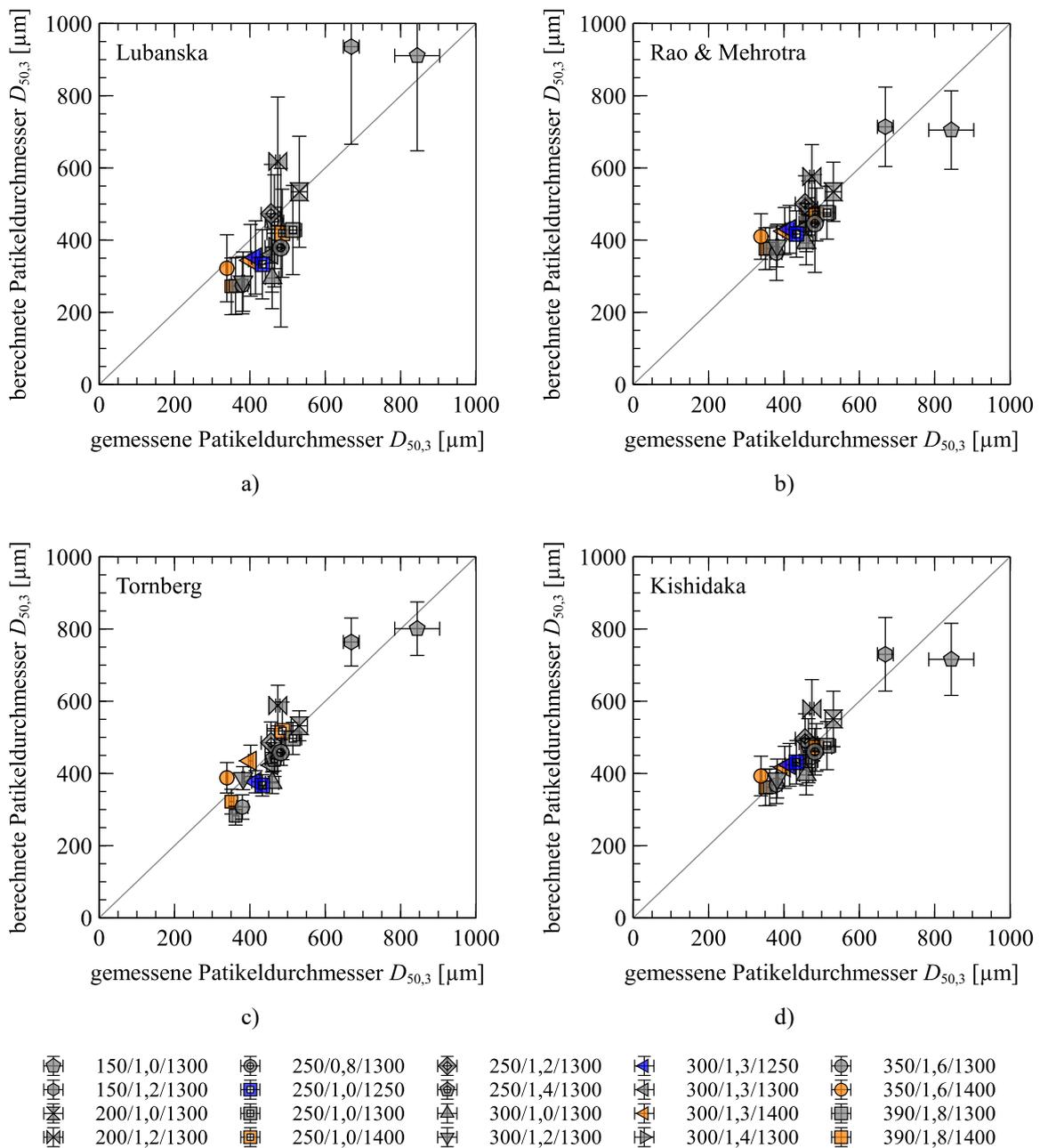


Abbildung J-15: Vergleich von berechneten Partikelgrößen mit Versuchsergebnissen durch verschiedene Korrelationen aus der Literatur mit $D_1 = 3,5 \text{ mm}$ ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega$ -Wert/ T_{Ofen}). a) nach Lubanska b) nach Rao & Mehrotra c) nach Tornberg d) nach Kishidaka.

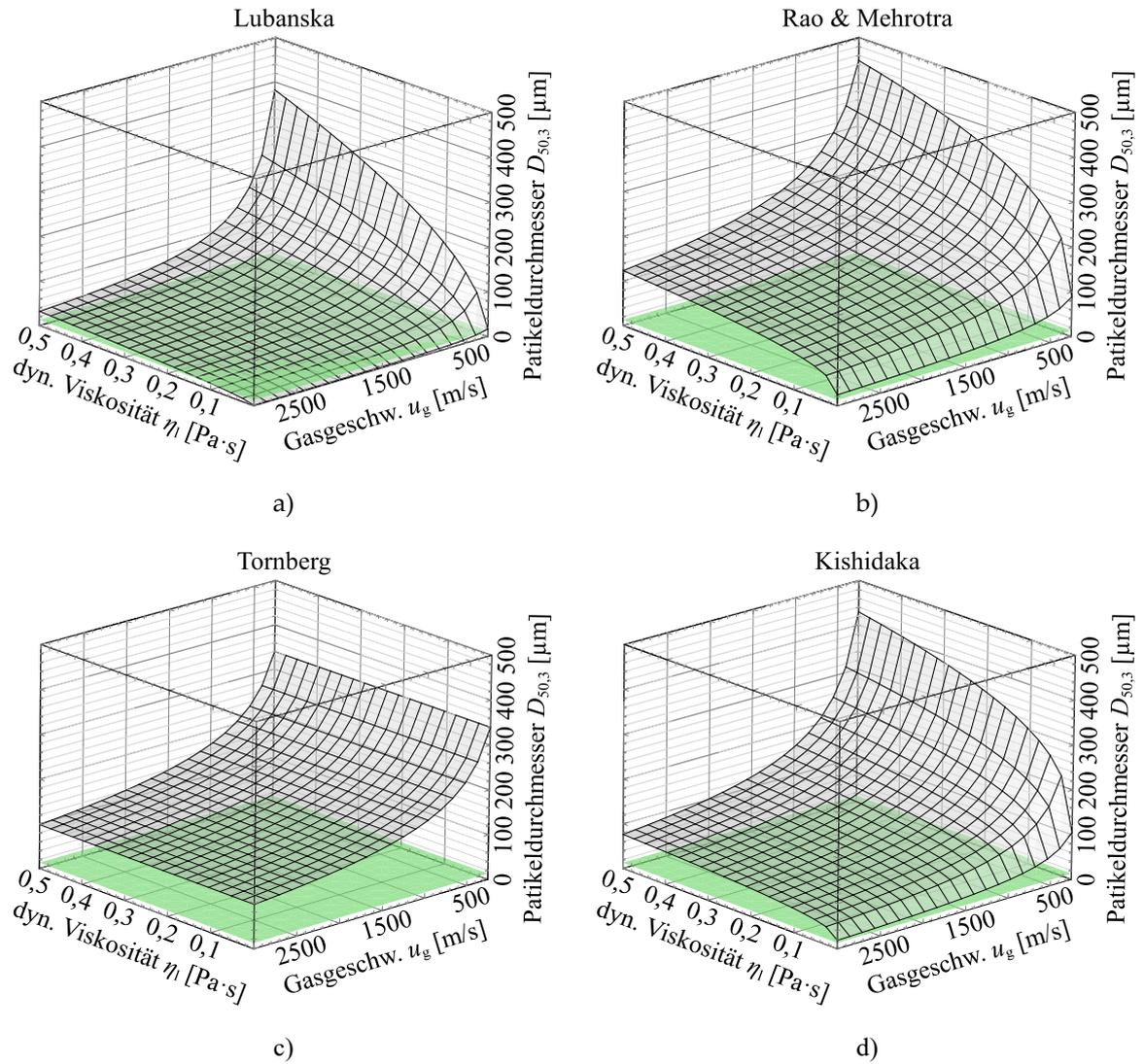


Abbildung J-16: Theoretische mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit von Gasgeschwindigkeit und Schmelzviskosität anhand verschiedener empirischer Korrelationen mit $D_0 = 3,5$ mm. Die restlichen Prozessparameter wurden entsprechend Versuch 390/1,8/1400 festgelegt. Die Partikelgröße von $13 \mu\text{m}$ ist durch die grüne Ebene gekennzeichnet a) nach Lubanska b) nach Rao & Mehrotra c) nach Tornberg d) nach Kishidaka.

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CAD	Computer Aided Design
CCA	Close-Coupled-Atomizer
DTA	Differenz-Thermoanalyse
ED	Energiedispersiv
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FFA	Free-Fall Atomizer
GRG	Generalized reduced gradient
HGM	Hollow glass microsphere
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy
MFC	Mass Flow Controller
MHGK	Mikrohohlgaskugel
PD	Primärdüse
RANS	Reynolds-Average Navier-Stokes
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenz-Analyse
SD	Sekundärdüse
SDM	Schwebekörper-Durchflussmesser
SMC	Sheet Molding Compound
SQR	Residuenquadratsumme
STA	Simultane thermische Analyse
TE	Thermoelement
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VFT-Gleichung	Vogel-Furher-Tammann-Gleichung
WD	Wellenlängendispersiv

Konstante	Wert	Bedeutung
g	9,81 m/s ²	Erdbeschleunigung
R	8,314 J/(mol·K)	Allgemeine Gaskonstante
π	3,1416	Kreiszahl
σ_s	5,6704·10 ⁻⁸ W/(m ² ·K ⁴)	Stefan-Boltzmann-Konstante

Symbol	Einheit	Beschreibung
A_{VFT}	-	VFT-Koeffizient
a	mol/l	Aktivität
A_d	m ²	Tropfenoberfläche
A_0, A_s	m ²	Oberfläche
A_{Ki}	-	Empirische Konstante
A_{kin}	mol/(m s K)	Präexponentieller Faktor
A_{Zyl}	m ²	Zylinderquerschnittsfläche
a_{Tb}	-	Empirische Konstante
b	-	Spanne
B_{VFT}	-	VFT-Koeffizient
B_{Ki}	-	Empirische Konstante
Bi	-	Biot-Zahl
b_{Tb}	-	Empirische Konstante
c	kJ/(kg·K)	Spezifische Wärmekapazität
$C_D, C_{D,y}$	-	Reibungskoeffizient, modifizierter Reibungskoeffizient
C_{Lu}, C_R	-	Empirische Konstanten
C_{Ki}	-	Empirische Konstante
c_p	kJ/(kg·K)	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$c_{p,g}, c_{p,l}$	kJ/(kg·K)	Spezifische Wärmekapazität Gas bzw. Flüssigkeit
D	m	Durchmesser
$D_{10,3}, D_{90,3}$	m	Massen-, bzw. volumenbezogene Perzentile der Partikelgrößenverteilung
$D_{50,3}$	m	Massen-, bzw. volumenbezogener Median der Partikelgrößenverteilung
$D_{50,Korr}$	m	berechneter Median der Partikelgrößenverteilung
$D_{50,Mess}$	m	gemessener Median der Partikelgrößenverteilung
D_0	m	Referenzdurchmesser
D_{Blende}	m	Blendendurchmesser
D_d	m	Tropfendurchmesser
D_{MHGK}	m	Durchmesser Mikrohohlglaskugel
D_l	m	Fluidstrahldurchmesser
D_p	m	Partikeldurchmesser
D_S	m ² /s	Diffusionskoeffizient
$D_{S,0}$	m ² /s	Frequenzfaktor
E_a	J/mol	Aktivierungsenergie
E_η	J	Viskositätskraft

Symbol	Einheit	Beschreibung
E_{σ}	J	Oberflächenenergie
f	Verschieden	Funktion
F_B	N	Basset history Term
F_D	N	Reibungskraft
F_g	N	Volumenkraft
F_i	N	Trägheitskraft
F_k	kg/(m ² s)	Diffusionsstrom
F_p	N	Druckgradientenkraft
F_{VM}	N	Kraft durch virtuelle Masse
$\Delta G_{k,c}$	J	Keimbildungsenergie
GMR	-	Gas-Massenstrom-Verhältnis
g	m/s ²	Erdbeschleunigung
H	J	Enthalpie
K	-	Reaktionsgleichgewichtskonstante
K_{Ki}	-	Empirische Konstante
l	m	Elementlänge
L	m	Charakteristische Länge
M	-	Dynamisches Druckverhältnis
\dot{m}_g, \dot{m}_l	kg/s	Massenstrom Gas bzw. Flüssigkeit
m_d	kg	Tropfenmasse
$m_{Element}$	kg	Elementmasse
m_{gesamt}	kg	Gesamtmasse
m_{leer}	kg	Leermasse
m_{MHGK}	kg	Probenmasse Mikrohohlglaskugeln
m_{Probe}	kg	Probenmasse
m_R	-	Empirische Konstante
M_{Zyl}	m ²	Mantelfläche
Nu	-	Nußelt-Zahl
Nu_d	-	Tropfen-Nußelt-Zahl
$Nu_{L,Zyl}$	-	Nußelt-Zahl für Übergangsbereich
$Nu_{L,Zyl}$	-	Nußelt-Zahl für längs umströmte Zylinder
$Nu_{L,turb}$	-	Turbulente Nußelt-Zahl längs umströmter ebener Wand
$Nu_{L,lam}$	-	Laminare Nußelt-Zahl längs umströmter ebener Wand
Oh	-	Ohnesorge-Zahl
Oh^*	-	Scherratenabhängige Ohnesorgezahl
p	Pa	Druck, Partialdruck

Symbol	Einheit	Beschreibung
Δp	Pa	Differenzdruck
p_{cal}	Pa	Kalibrierdruck
p_g	Pa	Gasdruck
p_u	Pa	Umgebungsdruck
Pr	-	Prandtl-Zahl
Q_3	-	Massen-, bzw. volumenbezogene kumulierte Partikelgrößenverteilung
Q_A	J/mol	Aktivierungsenergie
\dot{q}_{kond}	W/m ²	Spezifischer Wärmestrom durch Wärmeleitung
\dot{Q}_F	W	Brennerleistung, Feuerungsleistung
$\dot{Q}_{F,SD}$	W	Brennerleistung Sekundärdüse
\dot{Q}_{konv}	W	Konvektive Wärmeleistung
\dot{Q}_{Netto}	W	Nettowärmeleistung
$\dot{Q}_{Reaktion}$	W	Reaktionsleistung
\dot{Q}_{Str}	W	Strahlungsleistung
\dot{Q}_V	W	Verdampfungsleistung
r	m	Radialabstand
R	m	Radius
Re	-	Reynolds-Zahl
Re_d	-	Tropfen-Reynolds-Zahl
Re_g, Re_l	-	Gas- bzw. Flüssig-Reynolds-Zahl
R_k	m	Keimbildungsradius
$R_{k,c}$	m	Kritischer Keimbildungsradius
Re_L	-	Reynolds-Zahl längs umströmter ebener Wand
Oh	-	Ohnesorge-Zahl
Oh^*	-	Scherratenabhängige Ohnesorgezahl
S	-	Sutherland-Konstante
s	m	Wandstärke Mikrohohlglaskugel
SQR	m	Residuenquadratsumme
t	s	Zeit
Δt	s	Zeitschritt
t_{res}	s	Verweilzeit
$t_{res,Schmelze}$	s	Verweilzeit der Schmelze
T	K	Temperatur
T_0	K	Referenztemperatur
$T_{Bläh}$	K	Blähtemperatur

Symbol	Einheit	Beschreibung
T_{cal}	K	Kalibriertemperatur
T_{d}	K	Tropfentemperatur
T_{ein}	K	Eingangstemperatur
$T_{\text{g}}, T_{\text{g},\infty}$	K	Gastemperatur
T_{max}	K	Maximaltemperatur
T_{Ofen}	K	Ofentemperatur-Niveau
T_{real}	K	Transformationstemperatur
T_{s}	K	Oberflächentemperatur
T_{Sonde}	K	Temperatur Prandtl-Sonde
T_{u}	K	Umgebungstemperatur
T_{VFT}	K	VFT-Koeffizient
$T_{\text{Zerst.}}$	K	Temperatur am Zerstäubungspunkt
u	m/s	Geschwindigkeit
u_0	m/s	Startgeschwindigkeit Tropfen
u_{g}^0	m/s	Gasaustrittsgeschwindigkeit an Düsenöffnung
u_{d}	m/s	Tropfengeschwindigkeit
$u_{\text{g}}, u_{\text{l}}$	m/s	Strömungsgeschwindigkeit Gas bzw. Flüssigkeit
u_{g}^0	m/s	Gasaustrittsgeschwindigkeit
Δu	m/s	Relativgeschwindigkeit, Schlupfgeschwindigkeit
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
$\dot{V}_{\text{g,SD}}$	m ³ /s	Gasvolumenstrom Sekundärdüse
$\dot{V}_{\text{g,real}}$	m ³ /s	Realer Gasvolumenstrom
$\dot{V}_{\text{g,SDM}}$	m ³ /s	Im SDM angezeigter Gasvolumenstrom
$\dot{V}_{\text{O}_2}, \dot{V}_{\text{Luft}}, \dot{V}_{\text{CH}_4}$	m ³ /s	Gasvolumenströme von Sauerstoff, Luft und Methan
We	-	Weber-Zahl, allgemein
$We_{\text{g}}, We_{\text{l}}$	-	Gas- bzw. Flüssig-Weber-Zahl
$We_{\text{g,rel}}, We_{\text{l,rel}}$	-	Relative Gas- bzw. Flüssig-Weber-Zahl
x	1/K	Empirische Konstante
X	-	Massenanteil
Δy	Verschieden	Abweichungen mittels Gaußsche Fehlerfortpflanzung
Y_{MHGK}	-	Ausbeute Mikrohohlglaskugeln
Z	-	Ordnungszahl
z	m	Düsenabstand
$z_{\text{Zerst.}}$	m	Zerstäubungsabstand

Symbol	Einheit	Beschreibung
α	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient
α_{Sp}	°	Öffnungswinkel Sprühkegel
β	-	Temperaturrexponent
γ	m/s	Scherrate
ε	-	Emissionskoeffizient
η	Pa·s	Dynamische Viskosität
η_0	Pa·s	Dynamische Referenzviskosität
$\eta_{\text{g}}, \eta_{\text{l}}$	Pa·s	Dynamische Viskosität Gas bzw. Flüssigkeit
λ	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{\text{g}}, \lambda_{\text{l}}$	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit Gas bzw. Flüssigkeit
λ_{eff}	W/(m·K)	Effektive Wärmeleitfähigkeit
λ_{kond}	W/(m·K)	Konduktive Wärmeleitfähigkeit
λ_{Str}	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit durch Strahlung
ν	m ² /s	Kinematische Viskosität
$\nu_{\text{g}}, \nu_{\text{l}}$	m ² /s	Kinematische Viskosität Gas bzw. Flüssigkeit
ρ	kg/m ³	Dichte
ρ_{d}	kg/m ³	Dichte Tropfen
$\rho_{\text{g}}, \rho_{\text{l}}$	kg/m ³	Dichte Gas bzw. Flüssigkeit
σ	N/m ²	Oberflächenspannung allgemein
σ_{l}	N/m	Fluid-Oberflächenspannung
τ	s	Zeitkonstante
τ_0	s	Empirische Konstante
τ_{s}	N/m	Schubspannung
ω	kg/(m ³ ·s)	Quellterm
Ω	-	Gasmischungsverhältnis

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Grundprinzip des untersuchten Prozesses a) Gesamtprozess b) Detaildarstellung des Formungsprozesses von Mikrohohlglaskugeln.....	2
Abbildung 2-1: Schema Zweiphasenzerstäubung a) interne Mischung (Effervescent-Verfahren) b) externe Mischung nach Close-Coupled-Prinzip c) externe Mischung nach Freifall-Prinzip (a) nach Sovani, Sojka et al. [45], b) und c) nach Fritsching und Uhlenwinkel [47]).	9
Abbildung 2-2: Darstellung der verschiedenen Zerfallsregime bei umgebender Gasströmung a) symmetrischer Rayleigh-Zerfall b) asymmetrischer Rayleigh-Zerfall c) Membran-Zerfall d) Faden-Zerfall e) Atomization-Regime (a)-d) nach Sänger [56] und Zhao et al. [67], e) nach Zhao et al. [67]).....	14
Abbildung 2-3: Einteilungen der Zerfallsregime in Abhängigkeit von Prozessparametern a) Diagramm der Zerfallsregime für Koaxialzerstaubung nach Lasheras und Hopfinger [64] (modifiziert), der Parameter M ist durch $M = (\rho g u g^2)/(\rho l u l^2)$ als dynamisches Druckverhältnis definiert b) Einteilung der Zerfallsregime nach Zhao et al. [67]......	14
Abbildung 2-4: dynamische Viskosität von Luft bzw. Abgasen einer Methangasverbrennung in Abhängigkeit der Temperatur nach Bolot et al. [80]......	20
Abbildung 2-5: Auf Partikel bzw. Tropfen wirkende Kräfte in Gasströmungen nach [73].	21
Abbildung 2-6: Wärmetransport in und aus einem Tropfen mit \dot{Q}_{konv} als konvektiver Anteil, \dot{Q}_{Str} als Strahlungsanteil, \dot{Q}_v als Verdampfungsverlust nach [73] und um $\dot{Q}_{Reaktion}$ als Reaktionswärmestrom erweitert.....	22
Abbildung 2-7: Einfluss der Temperatur auf die Enthalpie von glasartigen und kristallinen Strukturen nach [86].	24
Abbildung 2-8: allgemein festgelegte Viskositäts-Fixpunkte für Glasschmelzen nach [87]......	25
Abbildung 2-9: Wärmeleitung durch Strahlung für Borosilikatglas in Abhängigkeit der Temperatur nach [97] bzw. Daten aus [96].	28
Abbildung 2-10: Gleichgewichtskonstanten für reines Natriumsulfat sowie Untersuchungen verschiedener Glasschmelzen nach Beerkens [107].	30
Abbildung 2-11: Darstellung der notwendigen Energie zur Keimbildung in Abhängigkeit des Bildungsmechanismus nach [115].	33
Abbildung 3-1: Teststand für Pulverversuche a) schematischer Aufbau b) Foto des Pulverauftragsbrenners.	37
Abbildung 3-2: schematischer Aufbau des Versuchsstands (links) mit Abbildung des realen Aufbaus (rechts) nach Helling et al.[118], modifiziert.....	38
Abbildung 3-3: a) Gesamtansicht des Schmelzaggregats b) Detailansicht des Auslaufbereichs.	39
Abbildung 3-4: CAD-Modell des verwendeten Brennersystems a) Schnittansicht b) Detailansicht der Austrittsöffnungen (Unterseite).	41
Abbildung 3-5: Schematische Messaufbauten zur Prozesscharakterisierung a) Messung der Gasgeschwindigkeit b) Messung der Gastemperatur.	49
Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau zur Temperaturmessung der Glasschmelze.....	50
Abbildung 3-7: Aufbau zur Beobachtung des Zerfallsprozesses mittels Spraywatch [®] und Spiegelreflexkamera (nicht maßstabsgetreu).	51
Abbildung 3-8: Schematische Darstellung zur Ermittlung von Median und Perzentile aus den gebildeten Summenkurven.	52
Abbildung 3-9: Tropfengrößen D_d in Abhängigkeit von Durchmesser D_{MHGK} und Wandstärke s entsprechender Mikrohohlglaskugeln.....	53
Abbildung 3-10: Implementiertes CAD-Modell mit entsprechenden Volumina und Auenkanthen (Gasvolumen blau, Düsenbauteile rosa).	54
Abbildung 3-11: Oberer Bereich des Gesamtmodells mit Netzstruktur an der Symmetrieebene.	55
Abbildung 3-12: Oberer Bereich des Teilmodells mit Netzstruktur an der Symmetrieebene.	56
Abbildung 3-13: Berechnungsschema für den zeit- und temperaturabhängigen Sulfatgehalt der Schmelztropfen.	59
Abbildung 3-14: Veranschaulichung der Vorgehensweise zur Abschätzung der Schmelztemperatur am Zerstäubungspunkt a) Übersichtsskizze b) Detailskizze diskreter Elemente.	60
Abbildung 4-1: mit SciGlass [®] berechnete Eigenschaften der Glasschmelze in Abhängigkeit des B_2O_3 -Anteils (substituiert SiO_2 , massebezogen) a) dynamische Viskosität b) Oberflächenspannung.	63

Abbildung 4-2: mit SciGlass® berechnete Eigenschaften der Glasschmelze in Abhängigkeit des Anteils an Alkalioxiden (substituiert SiO ₂ , K ₂ O:Na ₂ O = 50:50, massebezogen) a) dynamische Viskosität b) Oberflächenspannung.	64
Abbildung 4-3: Laborschmelzen des Modellglases bei 1200 °C bei einer Haltezeit von 60 min mit verschiedenen theoretischen SO ₃ -Anteilen.	65
Abbildung 4-4: REM-Aufnahmen der mittels EDX untersuchten Oberflächen mit markierten Messpunkten der EDX-Analyse der Probe mit 1,5 Gew.-% SO ₃ a) Oberfläche Glas b) Oberfläche Ablagerung.	66
Abbildung 4-5: Temperaturmessung der Glasschmelze am Auslass und im Schmelzbereich während Auslassversuchen in Abhängigkeit der Schmelzkurve.	66
Abbildung 4-6: mit SciGlass® berechnete Eigenschaften der Glasschmelze unterschiedlicher Schmelzkurven am Versuchsstand anhand der Glaszusammensetzung aus Tabelle 4-3 sowie experimentell ermittelte Werte (Punkte) mittels Rotationsviskosimetrie ($T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ °C}$) mit a) dynamische Viskosität b) Oberflächenspannung.	68
Abbildung 4-7: Ergebnisse der STA-Messungen verschiedener Glasproben mit und ohne zusätzlichem Blähmittel bei unterschiedlichen Heizraten (DTA-Signal durchgezogene Linie, TG-Signal gestrichelte Linie).	69
Abbildung 4-8: a) ermittelte SO ₃ -Anteile in Abhängigkeit der Temperatur T und Haltezeit t mit gefitteten Funktionen, Abweichungen durch drei Versuche pro Messpunkt ermittelt b) Darstellung der temperaturabhängigen Zeitkonstante τ als Arrhenius-Plot.	70
Abbildung 4-9: Vergleich des gebildeten Schwimmgutes aus Pulversuchen a) mit Blähmittel b) Referenzversuch ohne Blähmittel.	70
Abbildung 4-10: gebildete Mikrohohlglaskugeln aus Pulversuchen a) exemplarische REM-Aufnahme (goldbeschichtet, 12 kV) b) resultierende Partikelgrößenverteilung c) exemplarische REM-Aufnahme einer gebrochenen Mikrohohlglaskugel (goldbeschichtet, 12 kV).	71
Abbildung 4-11: Untersuchung des Fließverhaltens der Schmelze während der Versuchsdurchführung a) Aufnahme des Düsensystems mit Kennzeichnung des Durchmessers des Schmelzstroms vor und nach der Düse b) gekennzeichnete Verlauf des Schmelzstrahls unterhalb des Brenners für verschiedene Gasströmungen bis zu einem Düsenabstand von etwa 45 mm c) Darstellung zurückgespritzter Schmelztropfen an Primärdüse d) Darstellung zurückgespritzter Schmelztropfen an Sekundärdüse e) Aufnahme erstarrter Glasreste an Brenner durch zurückgespritzte Schmelztropfen.	72
Abbildung 4-12: Zerfallsprozess des Glasstranges für verschiedene Düsenabstände der Versuche 150/1,0/1300 und 250/1,0/1300.	74
Abbildung 4-13 Zerfallsprozess des Glasstranges für verschiedene Düsenabstände der Versuche 300/1,3/1300, 350/1,6/1300 und 390/1,8/1300.	75
Abbildung 4-14: Exemplarische Lichtmikroskopaufnahmen der Partikelfraktion von a) Grobfraktion 2-4 mm (Auflicht) b) Feinstfraktion < 125 µm (Versuch 200/1,2/1300, Durchlicht) c) REM-Aufnahme exemplarischer Faserfraktion (Versuch 300/1,3/1300).	76
Abbildung 4-15: eingebettete Glaspartikel der Siebfraktion < 125 µm (Versuch 390/1,8/1400) a) Übersichtsaufnahme mit markierten Bläschen b) Einzelaufnahme mit mehreren Bläschen in einem Glaspartikel.	77
Abbildung 4-16: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ und $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ °C}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Summenkurve für Versuchsreihe mit $\Omega = 1,0$ b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile für $\Omega = 1,0$ und $\Omega = 1,2$ (Linien dienen zur Orientierung).	78
Abbildung 4-17: Massenanteil ausgewählter Partikelfractionen in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ und $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ °C}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Feinstfraktion < 125 µm b) Anteil der Faserfraktion (Linien dienen zur Orientierung).	78
Abbildung 4-18: Detailbetrachtung der Feinstfraktion < 125 µm in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ und $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ °C}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Summenkurve für Versuchsreihe mit $\Omega = 1,0$ b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile für $\Omega = 1,0$ und $\Omega = 1,2$ (Linien dienen zur Orientierung).	79
Abbildung 4-19: Partikeldurchmesser der durchgeführten Versuche in Abhängigkeit des Gas-Massenstrom-Verhältnisses ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega$ -Wert/ T_{Ofen}).	80
Abbildung 4-20: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $T_{\text{Ofen}} = 1300 \text{ °C}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Sieblinie für Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile für $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ und $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ (Linien dienen zur Orientierung).	81

Abbildung 4-21: Massenanteil ausgewählter Partikelfractionen in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $T_{Ofen} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Feinstfraktion $< 125 \text{ }\mu\text{m}$ b) Anteil der Faserfraktion (Linien dienen zur Orientierung).....	81
Abbildung 4-22: Detailbetrachtung der Feinstfraktion $< 125 \text{ }\mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $T_{Ofen} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Summenkurve für Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile für $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ und $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ (Linien dienen zur Orientierung).....	82
Abbildung 4-23: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Schmelztemperatur, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Sieblinie für Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ und $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile bei konstantem Leistungseintrag der Sekundärdüse ($\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$) für verschiedene Gasvolumenströme (Linien dienen zur Orientierung).....	83
Abbildung 4-24: Massenanteil ausgewählter Partikelfractionen in Abhängigkeit der Ofentemperatur für $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Feinstfraktion $< 125 \text{ }\mu\text{m}$ b) Anteil der Faserfraktion (Linien dienen zur Orientierung).....	84
Abbildung 4-25: Detailbetrachtung der Feinstfraktion $< 125 \text{ }\mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Ofentemperatur, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) Summenkurve für Versuchsreihe mit $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ und $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ b) Median sowie 10er- bzw. 90er-Perzentile bei konstantem Leistungseintrag der Sekundärdüse ($\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$) für verschiedene Gasvolumenströme (Linien dienen zur Orientierung).....	84
Abbildung 4-26: gebildete Mikrohohlglaskugeln des Versuchs $300/1,3/1300$ a) Übersichtsbild b) geplatzte Hohlglaskugel.....	85
Abbildung 4-27: Detailaufnahmen gebrochener Mikrohohlglaskugeln a) homogen dünnwandige Hohlglaskugel b) exemplarisches Bruchstück einer stark inhomogenen Hohlglaskugel.....	85
Abbildung 4-28: Ausbeute an Mikrohohlglaskugeln, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt a) in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms und der Ofentemperatur bei konstantem Leistungseintrag der Sekundärdüse ($\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$) b) in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ für verschiedene Gasvolumenströme bei $T_{Ofen} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Linien dienen zur Orientierung).....	86
Abbildung 4-29: Größenverteilung gebildeter Mikrohohlglaskugeln verschiedener Versuche mit $T_{Ofen} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ a) in Abhängigkeit der Gasvolumenstroms bei einem $\Omega = 1,0$ b) in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$	87
Abbildung 4-30: Größenverteilung gebildeter Mikrohohlglaskugeln verschiedener Versuche bei unterschiedlichen Temperaturniveaus der Glasschmelze bei konstanter Brennerleistung der Sekundärdüse $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ a) für $\dot{V}_{g,SD} = 250 \text{ l/min}$ b) für $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ c) für $\dot{V}_{g,SD} = 350 \text{ l/min}$ d) für $\dot{V}_{g,SD} = 390 \text{ l/min}$	88
Abbildung 4-31: Größenbereiche der untersuchten MHGK mit Rückrechnung der ursprünglichen, theoretischen Tropfengrößen in Abhängigkeit von Durchmesser und Wandstärke (grauer Bereich). Zur Veranschaulichung sind beispielhafte Daten vermessener MHGK aufgetragen.....	89
Abbildung 4-32: Schnittansicht des Gesamtmodells in der Schnittebene nach Abbildung 3-10 für $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ bei einer Brennerleistung von $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ ($\Omega = 1,3$) links: Temperaturverteilung, rechts: Geschwindigkeitsverteilung mit Strömungsverlaufslinien.....	91
Abbildung 4-33: Verlauf der Gasgeschwindigkeiten u_g entlang der Symmetrielinie des Gesamtmodells a) Variation des Ω -Wertes bei $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ b) Variation des Gasvolumenstroms bei einer Brennerleistung $\dot{Q}_F = 50 \text{ kW}$ c) Geschwindigkeitsverteilung und Strömungsverlauf im Düsenbereich bei $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ und $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$	92
Abbildung 4-34: Verlauf der Gastemperaturen T_{gas} entlang der Symmetrielinie des Gesamtmodells mit eingezeichneter $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ -Linie a) Variation des Ω -Wertes bei $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ b) Variation des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ bei einer Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ c) Temperaturverteilung im Düsenbereich bei $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ und $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ mit eingezeichneter Temperaturgrenze für $T_g = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$	93
Abbildung 4-35: horizontale Gastemperaturprofile bei verschiedenen Düsenabständen z für $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ und $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$, Werte sind an der Symmetrielinie gespiegelt.....	94
Abbildung 4-36: Vergleich der Simulationsergebnisse zwischen Gesamt- und Teilmodell. a) Betrachtung der maximalen Geschwindigkeit u_g in der Symmetrielinie bei Variation des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ von 250 l/min bis 390 l/min bei $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ b) Betrachtung der Gastemperatur T_{gas} auf der Symmetrielinie im Abstand von $z = 300 \text{ mm}$ bei Variation des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ von 250 l/min bis 390 l/min bei $\dot{Q}_{F,SD} = 50 \text{ kW}$ (grüne Punkte) sowie der Brennerleistung bei $\dot{V}_{g,SD} = 300 \text{ l/min}$ (graue Punkte).....	95

Abbildung 4-37: Vergleich der gemessenen Gasgeschwindigkeiten mit Simulationsdaten im Düsennahbereich (Kaltgasmessung). Die Simulationsdaten sind an der Symmetrieebene ($r = 0$ mm) gespiegelt, Abweichungen durch Auswertung von 150 Messpunkten pro Messposition ermittelt a) $\dot{V}_{g,SD} = 150$ l/min b) $\dot{V}_{g,SD} = 350$ l/min.	96
Abbildung 4-38: Vergleich der gemessenen Gasgeschwindigkeiten mit Simulationsdaten im Brennerbetrieb. Die Simulationsdaten sind an der Symmetrieebene ($r = 0$ mm) gespiegelt, Abweichungen durch Auswertung von 150 Messpunkten pro Messposition ermittelt a) $\dot{V}_{g,SD} = 150$ l/min, $\Omega = 1,0$ b) $\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min, $\Omega = 1,8$	97
Abbildung 4-39: Vergleich der gemessenen Gastemperaturen mit Simulationsdaten bei $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min und $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW, Abweichungen durch Auswertung von 100 Messpunkten pro Messposition ermittelt.	98
Abbildung 4-40: Berechneter Verlauf der Gasgeschwindigkeiten und -temperaturen im Teilmodell entlang der Symmetrieachse a)-b) Gasgeschwindigkeit u_g und -temperatur T_g in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ bei einem Ω -Wert von 1,0, c)-d) Gasgeschwindigkeit u_g und -temperatur T_g in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei einem Gasvolumenstrom $\dot{V}_{g,SD}$ von 250 l/min, e)-f) Gasgeschwindigkeit u_g und -temperatur T_g in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ bei einer Brennerleistung von $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW.	99
Abbildung 4-41: experimentell ermittelte Kennzahlen der durchgeführten Versuche ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega$ -Wert/ T_{Ofen}) in Abhängigkeit der berechneten Gas-Weber-Zahlen $We_{g,rel}$ a) mittlerer Partikeldurchmesser $D_{50,3}$ b) Spanne b der Partikelverteilung.	100
Abbildung 4-42: ortsabhängige Glastemperatur sowie übertragene Nettowärmeleistung \dot{Q}_{Netto} auf Basis der Verbrennungsmodellierung im Freistrahler sowie der gemessenen Glastemperaturen- und Strahldurchmessern. Ergebnisse für a) Versuch 150/1,0/1300 b) Versuch 390/1,8/1300 c) Versuch 390/1,8/1400.	101
Abbildung 4-43: Temperaturverlauf T_d der simulierten Tropfen im Prozessbereich in Abhängigkeit der Verweilzeit t_{res} unterschiedlicher Tropfendurchmesser D_d für a) verschiedene Gaseinstellungen bei $T_{Ofen} = 1300$ °C b) verschiedene Gaseinstellungen bei $T_{Ofen} = 1400$ °C.	102
Abbildung 4-44: Temperaturverlauf T_d der simulierten Tropfen im Prozessbereich in Abhängigkeit der Verweilzeit t_{res} unterschiedlicher Tropfendurchmesser D_d für a) Variation des Sprühkegels bei einer Austrittsgeschwindigkeit von $u_0 = 25$ m/s für Versuch 390/1,8/1400 b) Verschiebung des Startpunktes der Tropfen vom angenommenen Zerstäubungspunkt um 50 mm nach oben für Versuch 390/1,8/1400.	103
Abbildung 4-45: berechneter Sulfatgehalt (durchgezogen) sowie zugehöriger Temperaturverlauf (gestrichelt) in Abhängigkeit der Tropfendurchmesser D_d für die Versuchseinstellungen nach 390/1,8/1400.	104
Abbildung 4-46: Vergleich von berechneten Partikelgrößen mit Versuchsergebnissen durch verschiedene Korrelationen aus der Literatur mit $D_0 = D_1$ ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega$ -Wert/ T_{Ofen}). a) nach Lubanska b) nach Rao & Mehrotra c) nach Tornberg d) nach Kishidaka.	105
Abbildung 4-47: Theoretische mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit von Gasgeschwindigkeit und Schmelzviskosität anhand verschiedener empirischer Korrelationen. Die restlichen Prozessparameter wurden entsprechend Versuch 390/1,8/1400 festgelegt. Die Partikelgröße von 13 μ m ist durch die grüne Ebene gekennzeichnet a) nach Lubanska b) nach Rao & Mehrotra c) nach Tornberg d) nach Kishidaka.	107
Abbildung 4-48: Theoretische mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit des Strahldurchmessers der Schmelze D_1 anhand verschiedener empirischer Korrelationen. Die restlichen Prozessparameter wurden entsprechend Versuch 390/1,8/1400 festgelegt.	108
Abbildung 5-1: Vergleich der Viskositätskurven des verwendeten Modellglases mittels Berechnung (SciGlass®, grün) und Labormessung (Rotationsviskosimetrie, grau) sowie zum Vergleich Kalk-Natron-Glas DGG1 (blau) [146], Borosilikat KG33 (orange) [147] und geschmolzenes Aluminium (violett) [148].	110
Abbildung 5-2: Einordnung der durchgeführten Versuche ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega$ -Wert/ T_{Ofen}) in Zerfallsdiagramme a) nach Lasheras und Hopfinger [64] mit Erweiterung des Re_1 -Wertebereichs b) Diagramm nach Zhao et al. [67] mit berechneten Oh -Werten.	114
Abbildung B-1: Probenanalyse der Zerstäubungsversuche.	128
Abbildung B-2: Schemadarstellung des Separationsverfahrens der Mikrohohlglaskugeln in Einwegtrichter.	129
Abbildung B-3: Vergleich des verwendeten Partikelanalysators Cilas 1090 mit Referenzgerät bei kommerziellen Glaskugeln a) Summenkurve der Größenverteilung b) Dichteverteilung (skaliert).	131
Abbildung C-4: Gesamtdarstellung der verwendeten Modelle für die Strömungssimulationen a) Gesamtmodell b) Teilmodell.	132

Abbildung D-5: Schema zur Berechnung der Temperatur der Glasschmelze in Abhängigkeit der Position. ...	136
Abbildung E-6: REM-Aufnahmen der mittels EDX untersuchten Oberflächen mit markierten Messpunkten der EDX-Analyse der Probe mit a) 1,0 Gew.-% SO ₃ b) Oberfläche Glas bei 2,0 Gew.-% SO ₃ c) Oberfläche Ablagerung bei 2,0 Gew.-% SO ₃ .	138
Abbildung E-7: berechnete temperaturabhängige Dichte der verwendeten Glaszusammensetzung mit SciGlass®.	138
Abbildung E-8: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ und $T_{Ofen} = 1300$ °C bei $\Omega = 1,2$ a) Summenkurve aller Partikel b) Detailbetrachtung der Feinstfraktion < 125 µm.	139
Abbildung E-9: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ und $T_{Ofen} = 1300$ °C bei $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min a) Summenkurve aller Partikel b) Detailbetrachtung der Feinstfraktion < 125 µm.	139
Abbildung E-10: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Ofentemperatur T_{Ofen} und bei $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min mit $\Omega = 1,0$ a) Summenkurve aller Partikel b) Detailbetrachtung der Feinstfraktion < 125 µm.	140
Abbildung E-11: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Ofentemperatur T_{Ofen} und bei $\dot{V}_{g,SD} = 350$ l/min mit $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW a) Summenkurve aller Partikel b) Detailbetrachtung der Feinstfraktion < 125 µm.	140
Abbildung E-12: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Ofentemperatur T_{Ofen} und bei $\dot{V}_{g,SD} = 390$ l/min mit $\dot{Q}_{F,SD} = 50$ kW a) Summenkurve aller Partikel b) Detailbetrachtung der Feinstfraktion < 125 µm.	141
Abbildung E-13: Größenverteilung gebildeter Mikrohohlglaskugeln verschiedener Versuche mit $T_{Ofen} = 1300$ °C a) in Abhängigkeit der Gasvolumenstroms bei $\Omega = 1,2$ b) in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $\dot{V}_{g,SD} = 250$ l/min.	141
Abbildung F-14: Berechneter Verlauf der Gasgeschwindigkeiten und -temperaturen im Teilmodell entlang der Symmetrieachse a)-b) Gasgeschwindigkeit u_g und -temperatur T_g in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms $\dot{V}_{g,SD}$ bei $\Omega = 1,2$, c)-d) Gasgeschwindigkeit u_g und -temperatur T_g in Abhängigkeit der Brennerleistung $\dot{Q}_{F,SD}$ bei $\dot{V}_{g,SD} = 300$ l/min.	142
Abbildung J-15: Vergleich von berechneten Partikelgrößen mit Versuchsergebnissen durch verschiedene Korrelationen aus der Literatur mit $D_1 = 3,5$ mm ($\dot{V}_{g,SD}/\Omega$ -Wert/ T_{Ofen}). a) nach Lubanska b) nach Rao & Mehrotra c) nach Tornberg d) nach Kishidaka.	148
Abbildung J-16: Theoretische mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit von Gasgeschwindigkeit und Schmelzviskosität anhand verschiedener empirischer Korrelationen mit $D_0 = 3,5$ mm. Die restlichen Prozessparameter wurden entsprechend Versuch 390/1,8/1400 festgelegt. Die Partikelgröße von 13 µm ist durch die grüne Ebene gekennzeichnet a) nach Lubanska b) nach Rao & Mehrotra c) nach Tornberg d) nach Kishidaka.	149

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Empirische Korrelationen aus der Literatur für die Berechnung der mittleren Partikelgröße zur Zerstäubung von Schmelzen.	16
Tabelle 2-2: Verhältnis viskoser Kräfte zu Oberflächenkräften verschiedener Fluide [41].....	18
Tabelle 3-1: Verwendete Oxide sowie zugehörige Rohstoffe.	35
Tabelle 3-2: Eingestellte Solltemperaturen für Schmelzbereich und Drain.....	45
Tabelle 4-1: Zusammensetzung des verwendeten Modellglases.	65
Tabelle 4-2: Verwendete mittlere Auslasstemperaturen der Glasschmelze.....	67
Tabelle 4-3: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenz-Analyse für Proben des Versuchsstands bei unterschiedlichen Temperaturniveaus mit fixiertem B_2O_3 -Wert. RFA-Messungen durch drei Proben gemittelt.	67
Tabelle 4-4: Anteil der Bodenfraktion $< 13 \mu m$, Abweichung durch vier Proben pro Versuch ermittelt.....	89
Tabelle 4-5: Ermittelte empirische Koeffizienten der Korrelationen zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße sowie die zugehörige Residuenquadratsumme (SQR) für die experimentell ermittelten Strahldurchmesser und einem konstanten Blendendurchmesser.	106
Tabelle A-1: Übersicht durchgeführter Versuche.	127
Tabelle C-2: vorgegebene Gasvolumenströme für durchgeführte Simulationen in l/min.....	133
Tabelle C-3: Im Rahmen der Simulation verwendete Sutherland-Konstanten S für verschiedene Gasspezies.	134
Tabelle E-4: Ergebnisse der EDX-Analyse der Laborschmelzen der Glas- und Ablagerungsoberflächen, Werte sind in Gew.-% angegeben.....	137
Tabelle G-5: experimentelle Prozessparameter im Zerstäubungspunkt (Unsicherheit durch vier Proben pro Versuch ermittelt).	143
Tabelle G-6: simulierte Prozessparameter im Zerstäubungspunkt (Simulationen im Freistrahlmmodell).	144
Tabelle G-7: ermittelte Prozesskennzahlen im Zerstäubungspunkt (Simulationen im Freistrahlmmodell).....	145
Tabelle H-8: berechnete Glastemperaturen am Zerstäubungspunkt der durchgeführten Versuchseinstellungen, in Klammern ist die Erhöhung im Vergleich zur Ausgangstemperatur angegeben.	146
Tabelle I-9: Änderung der maximalen Tropfentemperatur und Verweilzeit bei Temperaturen größer $1450 \text{ }^\circ C$ unter Variation der Materialparameter.	147
Tabelle I-10: Aus Abbildung 4-43 sowie weiteren Versuchen ermittelte maximal erreichte Tropfentemperaturen und Verweilzeiten oberhalb $1450 \text{ }^\circ C$	147

Literaturverzeichnis

- [1] N.M. Bobkova, E.E. Trusova, V.V. Savchin, E.N. Sabadakha, Y.G. Pavlyukevich: Obtaining Hollow Glass Microspheres and Their Use in the Production of Water-Dispersion Coatings, *Glass Ceram*, **76**, 401–405 (2020), doi: 10.1007/s10717-020-00210-x
- [2] N.M. Bobkova, V.V. Savchin, E.E. Trusova, Y.G. Pavlyukevich: Rheological Basis of Hollow Glass Microsphere Production Based on Alkali-Borosilicate Systems, *Glass Ceram*, **75**, 3–6 (2018), doi: 10.1007/s10717-018-0017-6
- [3] V.V. Budov, V.Y. Stetsenko: Choice of glass composition for producing hollow microspheres, *Stelko i Keramika*, **45**, 15–16 (1988)
- [4] B. Karasu, İ. Demirel, A. Öztuvan, B. Özdemir: Glass Microspheres, *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6**, 613–641 (2019), doi: 10.31202/ecjse.562013
- [5] V.V. Budov: Hollow glass microspheres. use, properties, and technology (Review), *Glass Ceram*, **51**, 230–235 (1994), doi: 10.1007/BF00680655
- [6] 3M Advanced Materials Division: 3M™ Glass Bubbles, Start something big, by thinking small., (2019), <https://multimedia.3m.com/mws/media/1028330O/3m-glass-bubbles-overview.pdf> (Zugriff am 08.07.2023)
- [7] M. Mahmoud, J. Kraxner, H. Elsayed, E. Bernardo, D. Galusek: Fabrication and environmental applications of glass microspheres: A review, *Ceramics International*, **49**, 39745–39759 (2023), doi: 10.1016/j.ceramint.2023.10.040
- [8] S. Shahidan, E. Aminuddin, K. Mohd Noor, N.I.R. Ramzi Hannan, N.A. Saiful Bahari: Potential of Hollow Glass Microsphere as Cement Replacement for Lightweight Foam Concrete on Thermal Insulation Performance, *MATEC Web Conf.*, **103**, 1014 (2017), doi: 10.1051/mateconf/201710301014
- [9] Franken Maxit Mauermörtel GmbH & Co.: Ecosphere, Mineralische Spritzdämmung, (2023), https://www.maxit-ecosphere.de/fileadmin/user_upload/Zielgruppen/6-1_Downloads/Flyer-Prospekte-Putz/710758_maxit_ecosphere_11_2023-03_web.pdf (Zugriff am 08.07.2023)
- [10] S. Zelder, A. Rosin, D. Helling, T. Gerdes, F. Scharfe, S. Schafföner: Mineral Composite Plaster Containing Hollow Glass Microspheres and CSA Cement for Building Insulation, *Applied Sciences*, **12**, 1152 (2022), doi: 10.3390/app12031152
- [11] Yalcin; Amos; Williams; Gunes; Ista; Friedrich; Doering; Yamabe; Park: 3M™ Glass Bubbles iM16K for Reinforced Thermoplastics, (2016), <https://multimedia.3m.com/mws/media/868489O/3m-glass-bubbles-im16k-for-reinforced-thermoplastics.pdf> (Zugriff am 29.09.2021)
- [12] C. Nelson; S. Warren: 3M™ Glass Bubbles Enables First-Ever, Ultra Lightweight Sheet Molded Composites with Class A Paintable Surfaces for Automotive Manufacturers. Business Wire, Inc. (Hg.), (2018), <https://www.businesswire.com/news/home/20180507005473/en/3M%E2%84%A2-Glass-Bubbles-Enables-First-Ever-Ultra-Lightweight> (Zugriff am 09.07.2023)
- [13] 3M Advanced Materials Division: 3M™ Glass Bubbles For Explosive Formulations, Force. Multiplied., (2016), <https://multimedia.3m.com/mws/media/1226911O/glass-bubbles-for-mining-brochure.pdf> (Zugriff am 09.07.2023)

- [14] S. Shetty, M. Hall: Facile production of optically active hollow glass microspheres for photo-induced outgassing of stored hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 9694–9701 (2011), doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.195
- [15] G.C. Righini: Glassy Microspheres for Energy Applications, *Micromachines*, **9**, 379 (2018), doi: 10.3390/mi9080379
- [16] C.-H. Hsu, C. Chen, D. Irimia, M. Toner: Fast sorting of CD4+ T cells from whole blood using glass microbubbles, *Technology*, **3**, 38–44 (2015), doi: 10.1142/S2339547815500016
- [17] P. Shrivastava, S. Dalai, P. Sudera, S. Vijayalakshmi, P. Sharma: Hollow glass microspheres as potential adjunct with orthopaedic metal implants, *Microelectronic Engineering*, **126**, 103–106 (2014), doi: 10.1016/j.mee.2014.06.031
- [18] S. Ren, X. Li, X. Zhang, X. Xu, X. Dong, J. Liu, H. Du, A. Guo: Mechanical properties and high-temperature resistance of the hollow glass microspheres/borosilicate glass composite with different particle size, *Journal of Alloys and Compounds*, **722**, 321–329 (2017), doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.092
- [19] M.L. Schmitt, J.E. Shelby, M.M. Hall: Preparation of hollow glass microspheres from sol–gel derived glass for application in hydrogen gas storage, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 626–631 (2006), doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.057
- [20] W.R. Beck, B.D.L. O: Glass bubbles prepared by reheating solid glass particles, Aktenzeichen US3365315 (A), (1963)
- [21] F. Veatch, H.E. Alford, R.D. Croft: Hollow glass particles and method of producing the same, Aktenzeichen US2978340 (A), (1957)
- [22] S. Dalai, S. Vijayalakshmi, P. Shrivastava, S.P. Sivam, P. Sharma: Preparation and characterization of hollow glass microspheres (HGMs) for hydrogen storage using urea as a blowing agent, *Microelectronic Engineering*, **126**, 65–70 (2014), doi: 10.1016/j.mee.2014.06.017
- [23] K. Terase, K. Yamada, H. Hirano, K. Sunahara, M. Sato: Production of fine hollow spherical body of phosphate-based glass, Aktenzeichen JPH08225330 (A), (1995)
- [24] M. Franke, J. Schlicke: Method and device for producing hollow glass spheres, Aktenzeichen WO2015110621 (A1), (2015)
- [25] F. Veatch, H.E. Alford, R.D. Croft: Method of producing hollow glass spheres, Aktenzeichen US2978339 (A), (1957)
- [26] G.C. Righini: Glass Micro- and Nanospheres, Physics and Applications, Pan Stanford Publishing, s.l., (2018), First edition
- [27] M. Krauß, B. Durschang, D. Hietel, R. Fessler, N. Siedow, M. Heil, U. Heinemann, V. Drach, H.P. Ebert: Verfahren zur Herstellung von Vakuumsphären aus Glas, Vakuumsphären sowie deren Verwendung, Aktenzeichen DE102007002904 (A1), (2007)
- [28] H.V. Dennert: Verfahren und Anlage zur Herstellung von Mikrosphären aus Glas, Aktenzeichen DE102015201692 (A1), (2015)
- [29] J. Schlicke, L. Stache: Method and device for producing hollow microglass beads, Aktenzeichen WO2018001409 (A1), (2017)
- [30] G. Qi, K.D. Budd, M.J. Staiger, J.A. Tangeman, L.R. Visser: Hollow microspheres, Aktenzeichen WO2012134679 (A2), (2012)
- [31] M. Tanaka, H. Hirano, K. Yamada: Fine hollow glass sphere and method for preparing the same, Aktenzeichen US6531222 (B1), (2001)

- [32] T. Matsubara, M. Tanaka, M. Kusaka, K. Yamada, Y. Nakao: Hollow glass microspheres and process for their production, Aktenzeichen US2002004111 (A1), (2001)
- [33] V.V. Budov: Physiochemical processes in producing hollow glass microspheres, *Stelko i Keramika*, 9–10 (1990)
- [34] P.A. Howell: Glass bubbles of increased collapse strength, Aktenzeichen US4391646 (A), (1982)
- [35] M. Nogami, J. Hayakawa, Y. Moriya: Fabrication of hollow glass microspheres in the Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system from metal alkoxides, *Journal of Materials Science*, **17**, 2845–2849 (1982), doi: 10.1007/BF00644660
- [36] P. Garnier, D. Abriou, M. Coquillon: Process for producing glass microspheres, Aktenzeichen US4661137 (A), (1985)
- [37] S. Manabe, T. Sawano, T. Saijo: Method for producing glass bubbles, Aktenzeichen US4693739 (A), (1985)
- [38] G. Wozniak: Zerstäubungstechnik, Prinzipien, Verfahren, Geräte, Springer Berlin, Berlin, (2013)
- [39] K. Bauckhage: Das Zerstäuben als Grundverfahren, *Chemie Ingenieur Technik*, **62**, 613–625 (1990), doi: 10.1002/cite.330620805
- [40] A. Mohandas, H. Luo, S. Ramakrishna: An Overview on Atomization and Its Drug Delivery and Biomedical Applications, *Applied Sciences*, **11**, 5173 (2021), doi: 10.3390/app11115173
- [41] A.J. Yule, J.J. Dunkley: Atomization of melts, For powder production and spray deposition, Clarendon Press, Oxford, (1994)
- [42] W. Reich: Die Ultraschall-Stehwellen-Zerstäubung als kontinuierliches Disintegrationsverfahren für die Feinstpulvererzeugung aus Glasschmelzen, Dissertation, Universität Bremen (1996)
- [43] H. Lohner: Zerstäuben von Mineralschmelzen mit Heißgas, VDI-Verl., Düsseldorf, (2003), Als Ms. gedruckt
- [44] K. Omer, N. Ashgriz: Spray Nozzles, Veröffentlicht in: N. Ashgriz (Hrsg.), *Handbook of atomization and sprays Theory and applications*, Springer, New York, Heidelberg, (2011), 497–579, doi: 10.1007/978-1-4419-7264-4_24
- [45] S. Sovani, P. Sojka, A. Lefebvre: Effervescent atomization, *Progress in Energy and Combustion Science*, **27**, 483–521 (2001), doi: 10.1016/S0360-1285(00)00029-0
- [46] S. Basu, A.K. Agarwal, A. Mukhopadhyay, C. Patel: Droplets and Sprays, Springer Singapore, Singapore, (2018), doi: 10.1007/978-981-10-7449-3
- [47] U. Fritsching, V. Uhlenwinkel: Hybrid Gas Atomization for Powder Production, Veröffentlicht in: K. Kondoh (Hrsg.), *Powder Metallurgy*, InTech, (2012), doi: 10.5772/35807
- [48] B. Zheng, E.J. Lavernia: Melt Atomization, Veröffentlicht in: N. Ashgriz (Hrsg.), *Handbook of atomization and sprays Theory and applications*, Springer, New York, Heidelberg, (2011), 837–848, doi: 10.1007/978-1-4419-7264-4_36
- [49] M.A. Smirnov, M.A. Kaplan, M.A. Sevostyanov: Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **347**, 12033 (2018), doi: 10.1088/1757-899X/347/1/012033
- [50] S.P. Mates, G.S. Settles: A study of liquid metal atomization using close-coupled nozzles, Part I: Gas dynamic behavior, *Atomiz Spr*, **15**, 19–40 (2005), doi: 10.1615/AtomizSpr.v15.i1.20

- [51] S.P. Mates, G.S. Settles: A study of liquid metal atomization using close-coupled nozzles, Part2: Atomization behavior, *Atomiz Spr*, **15**, 41–60 (2005), doi: 10.1615/AtomizSpr.v15.i1.30
- [52] H. Lohner, C. Czisch, P. Schreckenberger, U. Fritsching, K. Bauckhage: Atomization of viscous melts, *Atomiz Spr*, **15**, 169–180 (2005), doi: 10.1615/AtomizSpr.v15.i2.40
- [53] Z. Huang, C. Czisch, P. Schreckenberger, F. Büllesfeld, U. Fritsching: Technical Note: Powder Production by Gas Atomization of Bioglass Melt, *Part. Part. Syst. Charact.*, **22**, 345–351 (2005), doi: 10.1002/ppsc.200500966
- [54] K. Kyrgyzbaev: Simulationsbasierte Prozessentwicklung zur Herstellung von Submikrometer-Glaspartikeln, Dissertation, Universität Bayreuth (2018)
- [55] K. Bauckhage, O. Andersen, S. Hansmann, W. Reich, P. Schreckenberger: Production of fine powders by ultrasonic standing wave atomization, *Powder Technology*, **86**, 77–86 (1996), doi: 10.1016/0032-5910(95)03040-9
- [56] A.D. Sängler: Zerstäubung hochviskoser Fluide bei variierendem Systemdruck - Grundlagenforschung zur Hochdruck-Flugstromvergasung, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2018)
- [57] H. Liu: Science and engineering of droplets, Fundamentals and applications, Noyes Publications; Andrew, Park Ridge, NJ, Norwich, NY, (2000), <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780815514367>
- [58] A. Aliseda, E.J. Hopfinger, J.C. Lasheras, D.M. Kremer, A. Berchielli, E.K. Connolly: Atomization of viscous and non-newtonian liquids by a coaxial, high-speed gas jet. Experiments and droplet size modeling, *International Journal of Multiphase Flow*, **34**, 161–175 (2008), doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2007.09.003
- [59] C. Dumouchel: On the experimental investigation on primary atomization of liquid streams, *Exp Fluids*, **45**, 371–422 (2008), doi: 10.1007/s00348-008-0526-0
- [60] P.D. Hede, P. Bach, A.D. Jensen: Two-fluid spray atomisation and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: A review, *Chemical Engineering Science*, **63**, 3821–3842 (2008), doi: 10.1016/j.ces.2008.04.014
- [61] G. Faeth, L.-P. Hsiang, P.-K. Wu: Structure and breakup properties of sprays, *International Journal of Multiphase Flow*, **21**, 99–127 (1995), doi: 10.1016/0301-9322(95)00059-7
- [62] C.M. Varga, J.C. Lasheras, E.J. Hopfinger: Initial breakup of a small-diameter liquid jet by a high-speed gas stream, *J. Fluid Mech.*, **497**, 405–434 (2003), doi: 10.1017/S0022112003006724
- [63] S. Markus, U. Fritsching, K. Bauckhage: Jet break up of liquid metal in twin fluid atomisation, *Materials Science and Engineering: A*, **326**, 122–133 (2002), doi: 10.1016/S0921-5093(01)01422-8
- [64] J.C. Lasheras, E.J. Hopfinger: Liquid Jet Instability and Atomization in a Coaxial Gas Stream, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **32**, 275–308 (2000), doi: 10.1146/annurev.fluid.32.1.275
- [65] D.M. Goudar, V.C. Srivastava, G.B. Rudrakshi: Effect of Atomization Parameters on Size and Morphology of Al-17Si Alloy Powder Produced by Free Fall Atomizer, *EJ*, **21**, 155–168 (2017), doi: 10.4186/ej.2017.21.1.155
- [66] E. Urionabarrenetxea, A. Avello, A. Rivas, J.M. Martín: Experimental study of the influence of operational and geometric variables on the powders produced by close-coupled gas atomisation, *Materials & Design*, **199**, 109441 (2021), doi: 10.1016/j.matdes.2020.109441

- [67] H. Zhao, H.-F. Liu, J.-L. Xu, W.-F. Li, W. Cheng: Breakup and atomization of a round coal water slurry jet by an annular air jet, *Chemical Engineering Science*, **78**, 63–74 (2012), doi: 10.1016/j.ces.2012.05.007
- [68] N. Chigier, Z. Farago: Morphological classification of disintegration of round liquid jets in a coaxial air stream, *Atomiz Spr*, **2**, 137–153 (1992), doi: 10.1615/AtomizSpr.v2.i2.50
- [69] H. Lubanska: Correlation of Spray Ring Data for Gas Atomization of Liquid Metals, *JOM*, **22**, 45–49 (1970), doi: 10.1007/BF03355938
- [70] X. Li, H. Gao, M.C. Soteriou: Investigation of the impact of high liquid viscosity on jet atomization in crossflow via high-fidelity simulations, *Physics of Fluids*, **29** (2017), doi: 10.1063/1.4996178
- [71] S. Wachter, T. Jakobs, T. Kolb: Comparison of Central Jet and Annular Sheet Atomizers at Identical Gas Momentum Flows, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 11502–11512 (2021), doi: 10.1021/acs.iecr.1c01526
- [72] F. Dmytro, J.J. Dunkley: Theoretical advantages of hot gas atomization of melts, *Transactions of powder metallurgy association of india*, **32**, 11–16 (2006)
- [73] P.L. Fauchais, J.V. Heberlein, M.I. Boulos: *Thermal Spray Fundamentals*, Springer US, Boston, MA, (2014), doi: 10.1007/978-0-387-68991-3
- [74] T.L. Brown, H.E. Lemay, JR., B.E. Bursten, C.J. Murphy, P.M. Woodward: *Chemistry, The central science*, Prentice Hall, Boston, Mass. u.a., (2012), 12. Auflage, Studentenaufgabe, <https://permalink.obvsg.at/AC09415754>
- [75] H.S. Stoker: *General, Organic, and Biological Chemistry*, Cengage Learning, Boston, MA, (2015), 7. Auflage
- [76] University of California at San Diego: *Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications*, (2022), <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html> (Zugriff am 25.11.2023)
- [77] D. Schneider, C. Génin, R. Stark, M. Oschwald, S. Karl, V. Hannemann: Numerical Model for Nozzle Flow Application Under Liquid Oxygen/Methane Hot-Flow Conditions, *Journal of Propulsion and Power*, **34**, 221–233 (2018), doi: 10.2514/1.B36611
- [78] L. Pawłowski: *The science and engineering of thermal spray coatings*, Wiley, Chichester, (2008), 2. ed., <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0835/2008274482-d.html>
- [79] M. Kleiber, R. Joh: D1 Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften, Veröffentlicht in: *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2013), 137–174, doi: 10.1007/978-3-642-19981-3_11
- [80] R. Bolot, M.P. Planche, C. Coddet: Modeling of the Natural Gas HVOF Process, *Thermal Spray 2001: Proceedings from the International Thermal Spray Conference*, 28.05.2001 - 30.05.2001, Singapore, 911–916, (2001), doi: 10.31399/asm.cp.itsc2001p0911
- [81] D. Cheng, G. Trapaga, J.W. McKelliget, E.J. Lavernia: Mathematical modelling of high velocity oxygen fuel thermal spraying of nanocrystalline materials: an overview, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **11**, R1-R31 (2003), doi: 10.1088/0965-0393/11/1/201
- [82] N. Ashgriz (Hg.): *Handbook of atomization and sprays, Theory and applications*, Springer, New York, Heidelberg, (2011)

- [83] W.L. Oberkampf, M. Talpallikar: Analysis of a high-velocity oxygen-fuel (HVOF) thermal spray torch part 1: Numerical formulation, *JTST*, **5**, 53–61 (1996), doi: 10.1007/BF02647518
- [84] A.B. Liu, D. Mather, R.D. Reitz: Modeling the Effects of Drop Drag and Breakup on Fuel Sprays, *SAE Technical Paper Series*, MAR. 01, 1993 ,(1993), doi: 10.4271/930072
- [85] J.E. Shelby: Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2005), Second edition
- [86] W. Vogel: Glaschemie, Springer, Berlin, Heidelberg, (1992), 3. überarb. und aktualisierte Aufl.
- [87] R. Teschner: Glasfasern, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, (2013)
- [88] D. Sanyal, R. Kumar: Thermomechanical Behaviour During Forming of Silicate Glasses—Modelling and Characterization, Veröffentlicht in: K. Annapurna, A.R. Molla (Hrsg.), *Glasses and Glass-Ceramics*, Springer Nature Singapore, Singapore, (2022), 109–135, doi: 10.1007/978-981-19-5821-2_4
- [89] A.I. Priven, O.V. Mazurin: Heat Capacity of Glass Melts, Veröffentlicht in: L.D. Pye (Hrsg.), *Properties of glass-forming melts*, Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, Fla., (2005), 227–247,
- [90] J.L. George, T. Sugawara, T. Ohira, A.A. Kruger, J.D. Vienna: Heat capacity of complex aluminoborosilicate glasses, *International Journal of Applied Glass Science*, **13**, 576–590 (2022), doi: 10.1111/ijag.16566
- [91] P. Richet, M. Ali Bouhifd, P. Courtial, C. Téqui: Configurational heat capacity and entropy of borosilicate melts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **211**, 271–280 (1997), doi: 10.1016/S0022-3093(96)00646-1
- [92] Y. Linard, I. Yamashita, T. Atake, J. Rogez, P. Richet: Thermochemistry of nuclear waste glasses: an experimental determination, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **286**, 200–209 (2001), doi: 10.1016/S0022-3093(01)00529-4
- [93] L.D. Pye (Hg.): Properties of glass-forming melts, Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, Fla., (2005)
- [94] M.B. Remizov, P.V. Kozlov, N.V. Vlasova, E.A. Belanova, A.V. Rudenko, A.A. Kataev, A.A. Red'kin, O.Y. Tkacheva, V.N. Dokutovich, E.S. Filatov, Y.P. Zaikov: Thermal and Electrical Conductivity of Molten Alumophosphate and Borosilicate Glass Containing Imitators of High-Active Wastes from SNF Processing, *Glass Phys Chem*, **44**, 557–563 (2018), doi: 10.1134/S1087659618060160
- [95] T. Nishi, J. Ojima, Y. Kuroda, H. Ohta, S. Sukenaga, H. Shibata, H. Kawashima: Thermal Conductivity of Borosilicate Melt, Veröffentlicht in: R.G. Reddy, P. Chaubal, P.C. Pistorius, U. Pal (Hrsg.), *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016*, Springer International Publishing, Cham, (2016), 519–524, doi: 10.1007/978-3-319-48769-4_55
- [96] The American Ceramic Society: High Temperature Glass Melt Property Database for Process Modeling), <https://ceramics.org/high-temperature-glass-melt-property-database-for-process-modeling/> (Zugriff am 17.09.2023)
- [97] M. Choudhary: Radiation Heat Transfer in Glass Melts: Key Concepts and Phenomena, Veröffentlicht in: K. Annapurna, A.R. Molla (Hrsg.), *Glasses and Glass-Ceramics*, Springer Nature Singapore, Singapore, (2022), 77–108, doi: 10.1007/978-981-19-5821-2_3

- [98] R.A. Rahimi, S.K. Sadrnezhaad: Generation and collapse of bubbles in lead silicate glass, *Glass Phys Chem*, **41**, 307–315 (2015), doi: 10.1134/S1087659615030128
- [99] F. Krämer: Analysis and Interpretation of Gas Bubbles, *Schott Forschungsberichte 1996-1998*, 199–204
- [100] L. Němec, J. Kloužek: Modelling of glass refining kinetics Part 1. Single Bubbles, *Ceramics Silikáty*, **47**, 81–87 (2003)
- [101] M. Hujová, M. Vernerová: Influence of fining agents on glass melting: A review, Part 1, *Ceramics - Silikaty*, **61**, 119–126 (2017), doi: 10.13168/cs.2017.0006
- [102] M. Hujová, M. Vernerová: Influence of fining agents on glass melting: A review, Part 2, *Ceramics - Silikaty*, **61**, 202–208 (2017), doi: 10.13168/cs.2017.0017
- [103] N.M. Bobkova, E.E. Trusova: Structure of Sulfate-Containing Glasses and the Structural State of SO₃ Groups in Them (Review), *Glass Ceram*, **74**, 153–157 (2017), doi: 10.1007/s10717-017-9951-y
- [104] N.I. Min'ko, I.M. Binaliev: Role of sodium sulfate in glass technology, *Glass Ceram*, **69**, 361–365 (2013), doi: 10.1007/s10717-013-9479-8
- [105] J. Mukerji: Use of Sodium Sulphate in Glass Batch Part I- Melting Accelerator, *Kaňch*, **3**, 15–20 (2010), <https://aigmf.com/Kanch-Jul-Sep-2010.pdf>
- [106] G.H. Frischat, M. Szurman, T. Pfeiffer: Role of Sulfur and Its Diffusion in Silicate Glass Melts, *International Journal of Applied Glass Science*, **2**, 47–51 (2011), doi: 10.1111/j.2041-1294.2011.00041.x
- [107] R.G.C. Beerkens: Sulfate Decomposition and Sodium Oxide Activity in Soda-Lime-Silica Glass Melts, *J American Ceramic Society*, **86**, 1893–1899 (2003), doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03578.x
- [108] D.-S. Kim, P. Hrma: Foaming in Glass Melts Produced by Sodium Sulfate Decomposition under Ramp Heating Conditions, *J American Ceramic Society*, **75**, 2959–2963 (1992), doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04371.x
- [109] J. Stelling: Diffusion, Speziation und Löslichkeit von Schwefel in Silikatschmelzen, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover (2009)
- [110] C.M. Jantzen, M.E. Smith, D.K. Peeler: Dependency of Sulfate Solubility on Melt Composition and Melt Polymerization, Veröffentlicht in: J. Vienna, C. Herman, S. Marra (Hrsg.), *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries X*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, (2006), 141–152, doi: 10.1002/9781118408438.CH13
- [111] T. Jin, D. Kim, L.P. Darnell, B.L. Weese, N.L. Canfield, M. Bliss, M.J. Schweiger, J.D. Vienna, A.A. Kruger: A crucible salt saturation method for determining sulfur solubility in glass melt, *International Journal of Applied Glass Science*, **10**, 92–102 (2019), doi: 10.1111/ijag.12366
- [112] M. Lenoir, A. Grandjean, J.-L. Dussossoy, D.R. Neuville: Sulphate Incorporation in Borosilicate Glasses and Melts: A Kinetic Approach, *Proceedings of the International Youth Nuclear Congress 2008*, 20.-26.09.2008, Interlaken (Schweiz) ,(2008)
- [113] J. Stelling, H. Behrens, J. Deubener, S. Mangold, J. Goettlicher: Diffusivity, Solubility and Speciation of Sulphur in Silicate Melts, *Advances in Science and Technology*, **46**, 93–97 (2006), doi: 10.4028/www.scientific.net/AST.46.93
- [114] M. Vernerová, P. Cincibusová, J. Kloužek, T. Maehara, L. Němec: Method of examination of bubble nucleation in glass melts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **411**, 59–67 (2015), doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.025

- [115] L.d.P. Pereira: Mechanisms of oxygen bubble formation in a glass melt in the nuclear waste vitrification context, Dissertation, PSL Université Paris (2020)
- [116] S.F. Jones, G.M. Evans, K.P. Galvin: Bubble nucleation from gas cavities — a review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **80**, 27–50 (1999), doi: 10.1016/S0001-8686(98)00074-8
- [117] A.I. Priven: General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature, *Glass technology*, **45**, 244–254 (2004)
- [118] T. Helling, F. Reischl, A. Rosin, T. Gerdes, W. Krenkel: Atomization of Borosilicate Glass Melts for the Fabrication of Hollow Glass Microspheres, *Processes*, **11**, 2559 (2023), doi: 10.3390/pr11092559
- [119] LWK-PlasmaCeramic GmbH: LWK-PlasmaCeramic, Keramikbauteile und Beschichtungen aus Oxidkeramiken. LWK-PlasmaCeramic GmbH (Hg.), https://plasmaceramic.com/download/plascera_D.pdf (Zugriff am 08.09.2023)
- [120] D.F. Lupton; J. Merker; F. Schölz: Zur korrekten Verwendung von Platin in RFA-Labors, (1998), https://www.heraeus.com/de/hpm/hmp_products_solutions/pt_labware/handling_platinum/pt_handling.html#tabs-125482-8 (Zugriff am 01.11.2023)
- [121] P. Krämer: Durchflussvolumen mit Schwebekörpern bestimmen, Schwebekörper-Durchflussmessung als effiziente und zuverlässige Lösung für Flüssigkeiten und Gase, (2008), <https://www.pkp.de/images/downloads/Skalenumrechnung-Schwebekoerper.pdf> (Zugriff am 10.06.2023)
- [122] ABB Automation Products GmbH: Handbuch für Schwebekörper Durchflussmesser, (2005), https://library.e.abb.com/public/d01730ebb2042daac1257b0c00548dcc/03_VA-FLOW-DE.pdf (Zugriff am 11.06.2023)
- [123] R. Paschotta: Methan, (2010), <https://www.energie-lexikon.info/methan.html> (Zugriff am 28.11.2023)
- [124] J. Bauch, R. Rosenkranz: Physikalische Werkstoffdiagnostik, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2017), doi: 10.1007/978-3-662-53952-1
- [125] DIN EN ISO 21078-1:2008-04, Bestimmung des Gehaltes an Bor(III)-oxid in feuerfesten Erzeugnissen - Teil 1: Bestimmung des Gesamtgehaltes an Bor(III)-oxid in oxidischen Werkstoffen für Keramik, Glas und Glasuren (ISO 21078-1:2008); Deutsche Fassung EN ISO 21078-1:2008, Beuth Verlag GmbH, Berlin, doi: 10.31030/1386121
- [126] H.K. Cammenga, M. Epple: Grundlagen der Thermischen Analysetechniken und ihre Anwendungen in der präparativen Chemie, *Angewandte Chemie*, **107**, 1284–1301 (1995), doi: 10.1002/ange.19951071105
- [127] mdua-messtechnik: Staurohre nach Prandtl Typ L, Technische Datenblatt, <http://www.mdua-messtechnik.de/html/content/06-staurohre-prandtl-messkreuze/Staurohr-Typ-L-Prandtl-1-Staurohre-mit-oder-ohne-integriertem-Thermoelement.pdf> (Zugriff am 13.06.2023)
- [128] K.S. Shannon, Butler. B.W.: A review of error associated with thermocouple temperature measurement in fire environments, *2-nd International Wildland Fire Ecology and Fire Management Congress*, 16.-20.11., Orlando ,(2003), https://www.researchgate.net/publication/228496160_A_review_of_error_associated_with_thermocouple_temperature_measurement_in_fire_environments
- [129] viZaar industrial imaging AG: Emissionsgrad-Tabelle), <https://vizaar-xtra.de/emissionsgrad-tabelle/> (Zugriff am 29.11.2023)

- [130] KLEIBER Infrared GmbH: Emissionsgradtabelle), <https://kleiberinfrared.com/index.php/de/amanwendungen/emissionsgrade.html> (Zugriff am 29.11.2023)
- [131] M.P. Hofmann: Physikalische Charakterisierung von Calciumphosphat-Pulvern zur Einstellung von Prozessparametern für die Herstellung von Knochenzement, Dissertation, Julius-Maximilian-Universität Würzburg (2003)
- [132] Microtrac Retsch GmbH: Analyse der Partikelgrößenverteilung), <https://www.microtrac.de/de/wissen/partikelgroessenverteilung/> (Zugriff am 01.07.2023)
- [133] N. Roudit: JMicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images., Roudit, Nicolas, <https://jmicrovision.github.io/>
- [134] Siemens StarCCM+®, Siemens Industry Software GmbH, <https://plm.sw.siemens.com/de-DE/simcenter/fluids-thermal-simulation/star-ccm/>
- [135] Informationsstelle Edelstahl Rostfrei: Merkblatt 987: Nichtrostende und hitzebeständige Stähle bei hohen Temperaturen, (2020), <https://www.edelstahl-rostfrei.de/publikationen/iser-publikationen> (Zugriff am 29.11.2023)
- [136] F.M. White: Viscous fluid flow, McGraw-Hill, Boston, (2006), 3. ed., internat. ed.
- [137] P. von Böckh, T. Wetzel: Erzwungene Konvektion, Veröffentlicht in: P. von Böckh, T. Wetzel (Hrsg.), *Wärmeübertragung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2011), 79–120, doi: 10.1007/978-3-642-15959-6_3
- [138] J.M. Jones, P.E. Mason, A. Williams: A compilation of data on the radiant emissivity of some materials at high temperatures, *Journal of the Energy Institute*, **92**, 523–534 (2019), doi: 10.1016/j.joei.2018.04.006
- [139] P. Schuler: Nichtlineare Regression: Funktionen, Schätzen, Anwenden), <https://www.kinews.de/ki-methoden/nichtlineare-regression-funktionen-schaetzen-anwenden/> (Zugriff am 29.11.2023)
- [140] Microsoft Corporation: Erkennen und Lösen eines Problems mithilfe von Solver, (o.D.), <https://support.microsoft.com/de-de/office/erkennen-und-l%C3%B6sen-eines-problems-mithilfe-von-solver-5d1a388f-079d-43ac-a7eb-f63e45925040> (Zugriff am 30.10.2023)
- [141] M. Schneider: Lineare und nicht-lineare Regression, Veröffentlicht in: M. Schneider (Hrsg.), *Datenanalyse für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2020), 155–200, doi: 10.1007/978-3-662-61866-0_5
- [142] K. Backhaus, B. Erichson, S. Gensler, R. Weiber, T. Weiber: Multivariate Analysemethoden, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, (2023), doi: 10.1007/978-3-658-40465-9
- [143] WDF Welt der Fertigung Verlag GmbH & Co. KG: Die Arbeitsweise des Excel Solvers verstehen, (o.D.), <https://www.weltderfertigung.de/suchen/lernen/office--mehr/die-arbeitsweise-des-excel-solvers-verstehen.php> (Zugriff am 30.10.2023)
- [144] K. Dorer; T. Hagen; T. Lauer; V. Sänger; S. Trahasch: Menschen Lernen Maschinelles Lernen - ML2, (2020), <https://imla.gitlab.io/ml-buch/ml2-buch/index.html> (Zugriff am 01.12.2023)
- [145] M. Bilger, W.G. Manning: Measuring overfitting in nonlinear models: a new method and an application to health expenditures, *Health economics*, **24**, 75–85 (2015), doi: 10.1002/hec.3003
- [146] G. Meerlender: Viskositäts-Temperatur-Verhalten des Standardglas I der DGG, *Glastechnische Berichte*, **47**, 1–3 (1974)

- [147] D. Martlew: Viscosity of Molten Glasses, Veröffentlicht in: L.D. Pye (Hrsg.), *Properties of glass-forming melts*, Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, Fla., (2005), 75–142,
- [148] A.T. Dinsdale, P.N. Quested: The viscosity of aluminium and its alloys—A review of data and models, *Journal of Materials Science*, **39**, 7221–7228 (2004), doi: 10.1023/B:JMSC.0000048735.50256.96
- [149] H.J. Fissan: Temperature distribution in an open air methane-oxygen flame, *Combustion and Flame*, **17**, 355–358 (1971), doi: 10.1016/S0010-2180(71)80057-3
- [150] T. Poirier, G. Quercia: Formation of hollow vitreous and semi-crystalline microspheres in slag flame spraying, *Ceramics International*, **41**, 369–377 (2015), doi: 10.1016/j.ceramint.2014.08.080
- [151] Shimadzu Corporation: Fraunhofer Diffraction Theory and Mie Scattering Theory), <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/lesson13.html> (Zugriff am 22.11.2023)
- [152] C.P. Ellis: The variation of gaseous viscosity with temperature, *South African Journal of Science*, **58**, 115–120 (1962)

Eigene Publikationen

T. Helling, F. Reischl, A. Rosin, T. Gerdes und W. Krenkel: “Atomization of Borosilicate Glass Melts for the Fabrication of Hollow Glass Microspheres”, *Processes*, Jg. 11, Nr. 9, S. 2559, 2023, doi: 10.3390/pr11092559

T. Helling, T. Gerdes, H. Zimmermann: “Direct forming of hollow glass microspheres out of the melt.“, 26th International Congress on Glass, Berlin, 05-08 Juli 2022

A. Hanninger, **T. Helling**, H. Zimmermann: “3D-Luft-Strömungsmodellierung für IS-Maschinenkühlung.” 94. Glastechnische Tagung, 12.05.2021, Online

T. Helling, D. Helling, A. Schmidt, A. Rosin, A. Krischke, B. Scharfe, T. Gerdes: „DisConMelter: Entwicklung einer modularen Glasschmelzwanne als zentraler Baustein einer flexiblen Glasschmelztechnologie, Forschungsbericht der technischen Hochschule Deggendorf 2018–2019, 2019, 113–119

M. Fink, **T. Helling**, J. Eckardt, T. Gerdes, A. Jess: „Development of a MnO₂-based bifunctional oxygen electrocatalyst and its application in zinc/air battery air-cathodes“, 2nd International Zinc-Air Battery Workshop , 10.-12.04.2018 , Trondheim, Norwegen

C. Kandlbinder, A. Fischerauer, M. Mösch, **T. Helling**, G. Fischerauer, M. Siegl: „*Capacitive gas-phase detection in liquid nitrogen*“, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, Jg. 6, Nr. 1, 135–143, 2017, doi: 10.5194/jsss-6-135-2017

Danksagung

Die Erstellung dieser Arbeit wäre ohne die Unterstützung verschiedener Personen, welche mich in den letzten Jahren begleitet haben, in dieser Form nicht möglich gewesen. Daher sollen diese nicht unerwähnt bleiben und ich möchte mich hiermit ganz herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt einerseits meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel der Universität Bayreuth für die Bereitschaft, mich bei der Durchführung und Erstellung der Doktorarbeit zu beraten und zu unterstützen. Andererseits gilt mein Dank in gleichem Maße meinem Doktorvater der Technischen Hochschule Deggendorf, Prof. Dr.-Ing. Thorsten Gerdes, für das große Vertrauen und die Möglichkeit, im spannenden und zugleich komplexen Thema der Glasprozesstechnik, insbesondere der bisher wenig betrachteten Glaszerstäubung, zu forschen und zu arbeiten. In zahlreichen Diskussionen konnten so viele Ideen und Ansätze erarbeitet werden, welche hoffentlich in der Zukunft weitere Entwicklungen in diesem Bereich am Technologie Anwender Zentrum Spiegelau ermöglichen. Durch die Zusammenarbeit von Universität Bayreuth und Technischer Hochschule Deggendorf war es trotz des erhöhten organisatorischen Aufwands, möglich, Synergien durch die jeweiligen Expertisen beider Institutionen zu nutzen.

Ein weiterer großer Dank gilt besonders Dr.-Ing. Andreas Rosin, welcher mir während der gesamten Zeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Dabei möchte ich mich für die vielen konstruktiven und inspirierenden Telefonate und persönlichen Diskussionen bedanken, welche auch gerne mehrere Stunden dauern konnten. Durch die Zusammenarbeit konnte ich mich fachlich in vielen Bereichen, sei es der Simulation oder der Versuchsentwicklung, weiterentwickeln. Vielen Dank, dass Du auch bei schwierigen Fragestellungen stets einen guten Rat parat hattest.

Vielen Dank auch an alle meine Kollegen des Technologie Anwender Zentrums Spiegelau. Nur durch Eure Mithilfe war es möglich, die umfangreichen, aber notwendigen Versuchsaufbauten und experimentellen Untersuchungen zu realisieren. Hier seien besonders Florian Reischl, Manuel Paternoster und Dieter Rainer als technisches Kernteam des Projektes „MicroBubble“ zu nennen, welche mich sowohl praktisch unterstützten und sich durch zahlreiche Diskussionen und viele Ideen mit einbrachten. Weiter möchte ich mich bei Prof. Harald Zimmermann sowie meinem Bürokollegen Andreas Hanninger für die vielen sowohl fachlichen als auch fachfremden Diskussionen bedanken.

Ein weiterer Dank gilt allen, die mich bei den Laborarbeiten unterstützten. Dabei sei allen voran mein ehemaliger Bürokollege Max Schmidt für unzähligen RFA-Messungen sowie die tatkräftige Unterstützung bei Laborschmelzen und Probenaufbereitungen zu nennen. Ebenso gilt mein Dank meinen Bayreuther Kollegen des Keylab Glastechnologie Philipp Ponfick für die Unterstützung bei den Versuchen in Bayreuth als auch Stefan Zelder und Philipp Rank für die investierte Zeit zur Durchführung der EDX-Messung.

Ebenso gilt ein großer Dank allen meinen Freunden, welche mich teilweise seit der Schulzeit und während des Studiums begleiten und immer ein offenes Ohr für alle wichtigen und unwichtigen Themen haben. Hier sei vor allem Nico Leupold genannt, welcher mir durch zahlreiche Gespräche und Fachdiskussionen viele Anregungen und Inspirationen mitgegeben hat. Danke, dass Ihr immer da seid.

Vielen Dank auch an meine Familie, insbesondere an meine Eltern, dass Ihr mich all die Jahre begleitet und meinen Lebensweg bis hierher ermöglicht habt. Danke auch an meinen Bruder Dominik für die große Unterstützung in all den Jahren. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin und Lebensgefährtin Elisabeth. Sowohl für das Ausbügeln von Grammatik- und Rechtschreibfehler bei der finalen Korrektur der Dissertation als auch für die emotionale Unterstützung in allen, aber besonders auch in schwierigen Momenten. Danke, dass Du immer da bist und mich in allen Lebenslagen unterstützt!

Lebenslauf

Name: Tobias Claus Helling

Geburtsdatum: 02.09.1992

Geburtsort: Münchberg

- seit 09/2018 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Technologie Anwender Zentrum Spiegelau (Prof. Dr.-Ing. Thorsten Gerdes, Prof. Harald Zimmermann)
Technische Hochschule Deggendorf
- 04/2015 – 05/2018 **Masterstudium Energietechnik**
Thema der Abschlussarbeit:
Entwicklung von Kathodenschichten für wiederaufladbare Zink/Luft-Batterien
Universität Bayreuth
- 10/2011 – 04/2015 **Bachelorstudium Engineering Science**
Schwerpunkt Energie- und Umwelttechnik
Thema der Abschlussarbeit:
3D-FEM-Simulation eines ECT-Sensors zur Detektion von Blasen in kryogenen Flüssigkeiten
Universität Bayreuth
- 10/2013 – 02/2014 **Industriepraktikum bei REHAU AG & Co**
Rehau
- 09/2003 – 07/2011 **Gymnasium Münchberg**
Allgemeine Hochschulreife