

## Untersuchungen zum Verfahren der Säurepolitur von Kristall- und Bleikristallgläsern

Von Alfred Kaiser, Helmut Schmidt und Horst Scholze, Würzburg

(Auszugsweise vorgetragen auf der 58. Glastechnischen Tagung am 15. Mai 1984 in Nürnberg<sup>1)</sup>)

(Mitteilung aus dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 18. Februar 1985)

Das Verfahren der Säurepolitur zur Veredelung von Bleikristall- und Kristallgläsern erscheint aus heutiger Sicht sowohl unter verfahrenstechnischen als auch unter wirtschaftlichen und nicht zuletzt unter umwelttechnischen Gesichtspunkten verbesserungsbedürftig. Es wurde eine Studie durchgeführt, um den derzeitigen Stand der Technik im Bereich der säurepolierenden Glasindustrie der Bundesrepublik Deutschland zu erfassen. Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse werden Ansatzpunkte für mittelfristig realisierbare Verbesserungsmöglichkeiten aufgezeigt. Die Entwicklung eines schnellen und ohne zusätzlichen

Aufwand automatisierbaren Analysenverfahrens zur Bestimmung aller wesentlichen Parameter von Säurepolierbädern wurde als erster Verbesserungsschritt und als notwendige Grundlage für weitere Verbesserungen durchgeführt. Das Verfahren liefert die Basis zur systematischen Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Polierbadzustand und Qualität des Polierergebnisses, zur gezielten Auffindung von problematischen Polierbadzuständen und in der Folge zur vollautomatischen Messung und Regelung von Polieranlagen.

### Investigations on the acid polishing of crystal and lead crystal glasses

The process of acid polishing of crystal and lead crystal glasses today must be considered from the technological, economic and environmental points of view as capable of improvement. A study has been made to establish the present state of acid polishing technology in the Federal Republic of Germany. The data obtained were used as a base for feasible improvements. The development of a rapid method of analysis, capable of automation without extra effort, to determine all the essential characteristics of

acid polishing baths was considered as the first step in improvements and a necessary base for subsequent improvements. The method provides a basis for systematic investigation of the relations between the state of the polishing bath and the quality of the polish, detecting problematic conditions of the polishing bath and, as a result, lead to fully automatic control of polishing installations.

### Etude sur la méthode de polissage acide de verre sonore et de cristal au plomb

La méthode de polissage acide pour traiter des cristaux au plomb et des verres sonores demande à être améliorée aujourd'hui aussi bien pour des raisons techniques qu'économiques ou écologiques. Une étude a été réalisée pour rendre compte de l'état actuel de cette technique en République fédérale d'Allemagne. Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'elles étaient les possibilités d'amélioration réalisables à moyen terme. La mise au point d'une méthode d'analyse, rapide et automatisable sans effort

supplémentaire, pour déterminer tous les paramètres essentiels des bains de polissage acide, constitue la base vers de nouvelles améliorations. La méthode permet de procéder à l'étude systématique des relations entre l'état du bain acide et la qualité du résultat obtenu par le polissage, de trouver une solution aux problèmes posés par les bains et par la suite de mesurer et réguler entièrement automatiquement les installations de polissage.

### 1. Einleitung und Problemstellung

Bereits im frühen 18. Jahrhundert, vielleicht sogar noch früher, war die Tatsache bekannt, daß man durch Mineralsäuren, denen sogenannte „Flüße“ ( $\text{CaF}_2$ ) beigemischt waren, Glas stark angreifen kann [1]. Um 1790 wußte man, daß das für die Glasauflösung verantwortliche Agens die Flußsäure ist [2]. In der Folge wurde diese Reaktion zunehmend zur Verzierung von Glasoberflächen (Mattieren) und später auch zu analytischen Zwecken (Flußsäureaufschluß von Gläsern) genutzt [3 bis 5]. Vor allem im Bereich der Veredelung von Kristallgläsern gelang

es, durch Behandlung der Glasoberfläche mit Gemischen aus Fluß- und Schwefelsäure Rauigkeiten abzutragen und den Glanz der Gläser zu erhöhen. Dieses chemische Polierverfahren, die sogenannte Säurepolitur, wurde Ende des 19. Jahrhunderts bekannt und setzte sich in den ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts auf breiter Front als technisches Verfahren durch [6]. Es verdrängte die mechanische Politur, die bis dahin allgemein üblich war, praktisch vollständig.

Auf Grund eines nur sehr eingeschränkten Informationsaustausches zwischen den einzelnen Glashütten wurde dabei eine große Anzahl von Verfahrensvarianten entwickelt, die entweder für bestimmte Regionen typisch waren oder ganz spezifisch nur in einer Glashütte betrieben wurden [7]. Auch in

<sup>1)</sup> Der Titel des Vortrags lautete: Optimierung des Säurepoliturprozesses durch schnelle Bestimmung aller wichtigen Einflußparameter.

jüngerer Zeit tauchen immer wieder neue Verfahrensvarianten in der Literatur auf und werden in den Betrieben erprobt [8 bis 14].

Auf die Unterschiede zwischen den einzelnen Verfahren soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Ihr gemeinsames Merkmal ist, daß die zu polierenden Glasgegenstände in geeigneten Haltevorrichtungen, z. B. Trommeln oder Körben, in dem sogenannten Polierbad bewegt werden. Mit Ausnahme einiger spezieller Varianten, die im folgenden außer Betracht bleiben sollen, bestehen die Poliersäuren aus einem Gemisch von etwa (Massengehalt in %) 55 bis 75 Schwefelsäure, 0,5 bis 10 Flußsäure und einer sich daraus ergebenden Restmenge an Wasser. Die Reaktionstemperaturen liegen üblicherweise zwischen 50 und 80 °C. Die Dauer eines Poliervorgangs beträgt einige (je nach Glasart, Rauigkeit und Badzusammensetzung zwischen 5 und 50) Minuten, das eigentliche Polieren kann jedoch durch einen oder mehrere Spülvorgänge unterbrochen sein.

Mit Polypropylen steht für den Bau von Säurepolieranlagen ein Werkstoff zur Verfügung, der gegenüber der Poliersäure im genannten Temperaturbereich praktisch inert ist. Infolge der extremen Aggressivität des Mediums ist es allerdings nicht möglich, übliche Verfahren zur Messung und Regelung der Polieranlagen einzusetzen. Wegen dieses Fehlens einer geeigneten Analyseverfahren zur Erfassung der aktuellen Konzentrationsverhältnisse in Polierbädern während des Poliervorganges sind auch keine ausreichenden Kenntnisse über die dort ablaufenden Reaktionen und deren Steuerbarkeit vorhanden. Erschwert wird die Situation noch durch die Komplexität des gesamten Systems, die sich einerseits aus dem Vorhandensein mehrerer Säuren und andererseits aus der Auflösung eines Vielkomponentensystems, wie es das zu polierende Glas in aller Regel darstellt, ergibt. Dieses Defizit an detaillierten Kenntnissen, verbunden mit der Aggressivität der Poliersäure und der daraus resultierenden schwierigen Handhabung, führt dazu, daß beim Verfahren der Säurepolitur immer wieder Probleme auftauchen, die die Prozeßsicherheit und die Prozeßökonomie erheblich beeinträchtigen. So kommt es beispielsweise zu Fehlpolituren, die entweder noch nachgebessert werden können oder – im ungünstigeren Fall – das bereits mit den ganzen Produktionskosten belastete, fertige Gebrauchsglas nur noch als zweite Wahl oder überhaupt nicht mehr verkäuflich machen.

Auch die Situation des Rohstoffverbrauches in der Säurepolitur ist unbefriedigend. Wesentliche Teile der eingesetzten Säuren werden beim Prozeß nicht chemisch umgesetzt und müssen dann unverbraucht der Neutralisation zugeführt werden. Dies belastet einmal die Prozeßökonomie, führt aber außerdem zu an sich vermeidbaren Umweltbelastungen. Grundsätzlich aber produziert das Verfahren der Säurepolitur auch bei optimalen Bedingungen

gasförmige Emissionen (HF, SiF<sub>4</sub>) sowie flüssige (Altsäuren, Dünnsäuren) und feste Abfallstoffe (Ätzenschlämme, Neutralisationsschlämme), die den Prozeß auch unter dem Aspekt der Umweltbelastung verbesserungsbedürftig erscheinen lassen. Untersuchungen, ob eine chemische Politur auch mit anderen Medien als der Flußsäure möglich wäre, haben gezeigt, daß allein wegen der um ein Vielfaches längeren benötigten Polierzeiten solche Alternativen ausscheiden [15 bis 20].

## 2. Zielsetzung

Infolge der sowohl verfahrenstechnisch als auch umwelttechnisch und wirtschaftlich unbefriedigenden Situation wurde als erstes eine Studie zur Erfassung des gegenwärtigen Standes der Technik im Bereich der säurepolierenden Betriebe der Bundesrepublik Deutschland durchgeführt. Sie sollte zunächst eine Übersicht über Verbrauchsmengen an Säuren im Verhältnis zum durchgesetzten Glas und über anfallende Mengen von Abfallstoffen vermitteln. Auf der Basis dieser Zahlen sollte eine Analyse darüber erstellt werden, wo Ansatzpunkte für Verbesserungen gegeben sind. In der Folge sollten dann Lösungen für einzelne Problempunkte zunächst im Labor-, dann im Pilotmaßstab erarbeitet und deren Umsetzung in die Praxis vorbereitet werden.

In diesem Bericht sollen zunächst die Ergebnisse der Studie zusammengefaßt und die Ansatzpunkte für weitere Arbeiten aufgezeigt werden. Im Anschluß daran soll als Beispiel einer konkreten Problemlösung die Entwicklung eines Analyseverfahrens für Säurepolierbäder beschrieben werden.

## 3. Studie über den aktuellen Stand der Technik und Verbesserungsmöglichkeiten beim Säurepolierverfahren

### 3.1. Ausgangssituation

Wie bereits erwähnt, hatte sich auf Grund der historischen Entwicklung die Situation ergeben, daß in den einzelnen Glashütten eine Vielzahl von Verfahrensvarianten betrieben wurde. Um eine Grundlage für die Entwicklung von auf breiter Basis realisierbaren Verbesserungsmöglichkeiten zu schaffen, mußte zunächst einmal versucht werden, statistisch aussagekräftige Daten zu sammeln und diese untereinander vergleichbar zu machen. Hierzu mußten von einer repräsentativen Anzahl von Betrieben detaillierte Zahlen über Betriebsparameter der Säurepolieranlagen, Durchsatzmengen, Säureverbrauch, Abfallmengen u. ä. zur Verfügung gestellt werden. Diese Daten wurden im Zuge einer Fragebogenaktion gesammelt, bei der die teilnehmenden Firmen etwa 75 % der säurepolierten Glasproduktion in der Bundesrepublik Deutschland repräsentierten. Die Studie wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstoffwissenschaften III (Glas und Keramik) der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

### 3.2. Ergebnisse

Bei der Fragebogenaktion wurden detaillierte Angaben zu folgenden Schwerpunkten erhalten:

- Verfahrenstechnik des Säurepolierprozesses;
- Verfahrenstechnik der Abfallbehandlung;
- statistische Angaben (durchgesetzte Glasmengen, durchschnittlicher Glasabtrag, Säureverbrauch, Neutralisationsmittelverbrauch usw.);
- bekannte Polierfehler und deren vermutliche Ursachen;
- Gesamtbeurteilung, als vordringlich erachtete Probleme.

Die folgende Auswertung ist eine zusammenfassende Darstellung, da wegen der notwendigen vertraulichen Behandlung der Daten auf eine Detailbeschreibung verzichtet werden muß.

#### 3.2.1. Verfahrenstechnik des Säurepolierprozesses

Das Ergebnis der Befragung bestätigte die bereits beschriebene Grundsituation, daß eine erstaunliche Vielzahl von Verfahrensvarianten eingesetzt wird. Zu dieser Vielfalt trägt bei, daß gleiche Grundprinzipien je nach Art des eingesetzten Glases und der betriebsspezifischen Randbedingungen unter stark unterschiedlichen Bedingungen betrieben werden. Am häufigsten findet sich das Verfahrensprinzip nach Dr. Sälze [8]. Auffällig ist die Tatsache, daß sogar innerhalb eines Betriebes oftmals nach mehreren Varianten poliert wird. Ein Grund dafür wurde in der Regel nicht angegeben. Eine Ursache liegt darin, daß betriebsintern mehrere Verfahrensvarianten für die Politur unterschiedlicher Gläser (z. B. Überfangglas/Weißglas oder Preßglas/Schliffglas) entwickelt bzw. optimiert wurden.

#### 3.2.2. Verfahrenstechnik der Abfallbehandlung

Unter dieser Überschrift sind mehrere Teilkomplexe zusammengefaßt, die getrennt betrachtet werden müssen. Dies sind die Abluftreinigung, die Entsorgung der Alt- und Dünnsäuren und die Beseitigung der anfallenden Schlämme. Zur Abluftreinigung sind Naßwäscher, meist in mehrstufigen Ausführungen, in Betrieb [21 bis 23]. Sie entfernen die gasförmigen Fluoride  $\text{SiF}_4$  und HF unter Bildung der Hexafluorokieselsäure  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  aus der Abluft und gestatten bei entsprechender Auslegung eine sichere Einhaltung des Emissionsgrenzwertes von  $5 \text{ mg F/m}^3$  Abgas, der in der TA Luft vorgesehen ist [24]. Die  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ -Lösung wird entweder in verdünnter Form der Neutralisation zugeführt oder in Einzelfällen nach Aufkonzentration auf einen Massegehalt von etwa 24 bis 30 %, was technisch ohne weiteres realisierbar ist, vom Säurelieferanten zurückgenommen.

Die Alt- und Dünnsäuren, die je nach dem verwendeten Verfahren in stark unterschiedlichen Mengen anfallen, werden in aller Regel mit Kalk-

milch neutralisiert. Die Abwässer aus den Neutralisationsanlagen werden nicht weiter behandelt. Notwendig erscheint die Erarbeitung von Vermeidungstechnologien für die Abreinigung vor allem von Blei, Arsen und Antimon.

Die Ätzhäute, das heißt die direkt im Polierbad ausfallenden schwerlöslichen Verbindungen (überwiegend Bleisulfat und Alkalihexafluorosilicate), werden nach unterschiedlichen Methoden aus dem Polierbad entfernt. Sie werden z. T. mit Neutralisationsschlämmen gemischt, teilweise auch getrennt neutralisiert und auf Eigendeponien, Mülldeponien oder Sondermülldeponien abgelagert. Wegen steigender Auflagen für die Ablagerung auf Sondermülldeponien wachsen die Kosten für die ordnungsgemäße Entsorgung der Ätzhäute stark an. Eine Aufarbeitung der Ätzhäute wird an keiner Stelle in der Bundesrepublik Deutschland durchgeführt, obwohl in der Literatur ein Verfahren beschrieben wurde [25], das nach Umsetzung des Bleisulfates in basisches Bleicarbonat ein innerbetriebliches Recycling des Bleianteils der Ätzhäute ermöglichen würde. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß der gesamte Fluorgehalt des Schlammes, der teilweise mehr als 20 % (Massegehalt) betragen kann, in das Abwasser gelangt, wodurch das Problem von der Schlamm- auf die Abwasserseite verlagert würde.

#### 3.2.3. Statistische Angaben

Wie bereits erwähnt, können die aus den Fragebogen erhaltenen Zahlen als repräsentativ für etwa 75 % des Umsatzes der säurepolierenden Wirtschaftsglaserhersteller in der Bundesrepublik Deutschland gelten. Von den Firmen, die sich an der Umfrage beteiligten, werden im Bereich der Säurepolitur jährlich etwa  $4000 \text{ t H}_2\text{SO}_4$  (96%ig) im Wert von etwa 0,75 Mio. DM,  $1300 \text{ t HF}$  (75%ig) im Wert von etwa 2,5 Mio. DM,  $4300 \text{ t Kalk}$  im Wert von etwa 0,5 Mio. DM verbraucht. Daraus ist zu entnehmen, daß das durchschnittliche Gewichtsverhältnis der verbrauchten Schwefelsäure zur Flußsäure etwa 3 : 1, das Gewichtsverhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Kalk etwa 1 : 1 beträgt. Im Einzelfall weichen diese Werte allerdings extrem stark voneinander ab. Das Verhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu HF schwankte zwischen 7 : 1 und 1,5 : 1, der Kalkverbrauch betrug teilweise das Dreifache der eingesetzten Schwefelsäuremenge. Unter Berücksichtigung von zusätzlichen Faktoren wie Glasart, Schliffreichtum, Zustand der Preßformen u. ä. konnten diese vergleichenden Verbrauchsdaten den einzelnen Betreibern erste konkrete Hinweise auf besondere Schwachstellen ihres Säurepolierverfahrens liefern. Noch weitergehende Vergleichsdaten konnten dadurch erhalten werden, daß die eingesetzten Säuremengen auf die Menge des im Polierbad abgeätzten Glases bezogen wurden. Der durchschnittliche Glas-

abtrag bei der Säurepolitur schwankt nach den gemachten Angaben zwischen Massengehalten von weniger als 3 und mehr als 10 %. Er liegt bei Kristallglas etwa doppelt so hoch wie bei Bleikristallglas. Unter Zugrundelegung von typischen Modellglaszusammensetzungen und unter Annahme eines stark vereinfachten Reaktionsmechanismus ergab sich folgendes Bild:

Die Ausnutzung der eingesetzten Flußsäure zur Glasauflösung unter Bildung von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  bzw.  $\text{M}_2\text{SiF}_6$  ( $\text{M} = \text{Kalium, Natrium}$ ) ist in vielen Fällen recht gut. Die Schwefelsäure wird im Gegensatz dazu im Mittel nur zu etwa 5 % durch die Bildung von Sulfaten chemisch verbraucht. Der Hauptanteil wird zur Aufrechterhaltung der gewünschten Säurekonzentration benötigt, um eine Verdünnung durch eingeschlepptes oder bei der Glasauflösung entstehendes Wasser auszugleichen. Man kann jedoch abschätzen, daß im Durchschnitt mindestens ein Drittel (in Einzelfällen sogar erheblich mehr) der Schwefelsäure nicht für diese Zwecke benötigt wird. Dies zeigt ein deutliches Verbesserungspotential auf, da eine Reduzierung des Schwefelsäureeinsatzes neben der direkten Kostenersparnis auch zu geringerem Neutralisationsmittelverbrauch, weniger Anfall an Neutralisationsschlamm und damit zu reduzierten Deponiekosten führt.

Im Bereich der Abwässer aus Neutralisationsanlagen und Abluftreinigungsaggregaten waren die erhaltenen Angaben nicht ausreichend, um eine statistisch abgesicherte Auswertung zu ermöglichen. Die Kombination der vorliegenden Angaben mit Ergebnissen von Analysen von Ätz- und Neutralisationsschlämmen gestattet lediglich den Rückschluß, daß der überwiegende Teil (etwa 80 %) des abgeätzten  $\text{SiO}_2$ -Anteils des Glases als  $\text{SiF}_4$  über die Gasphase entweicht und nur der kleinere Teil als Hexafluorosilicat oder in Form anderer silicatischer Verbindungen im Polierbad verbleibt.

Eine Abschätzung der anfallenden Schlammengen ergab insgesamt etwa 15 000 bis 20 000 t pro Jahr. Die Angaben erlaubten keine Differenzierung nach Ätz- und Neutralisationsschlämmen, und die Aussagen zu den Feststoffgehalten waren stark schwankend. Detailliertere weitere Umfragen und theoretische Abschätzungen auf der Grundlage der gesamten Produktionsmengen, eines mittleren durchschnittlichen Glasabtrags und einer durchschnittlichen Glaszusammensetzung führten zu dem Ergebnis, daß die jährliche Ätzschlammproduktion eine Gesamtmenge von etwa 1000 bis 1500 t mit einem Feststoff-Massengehalt von etwa 40 bis 70 % ergeben wird.

### 3.2.4. Polierfehler und vermutete Ursachen

Obwohl zu diesem Punkt eine beträchtliche Anzahl von Aussagen gemacht wurde und auch in der Literatur Angaben zu finden sind [26], zeigten eine

kritische Sichtung und ein Vergleich der einzelnen Aussagen untereinander, daß kein einheitliches Bild zu erhalten war, daß vor allen Dingen keine einheitliche Zuordnung einzelner, spezieller Polierfehler zu eindeutig festgelegten Polierbadzuständen getroffen werden konnte. Interessant ist, daß man häufig in einzelnen Betrieben eine bestimmte Anzahl von ganz typischen, immer wiederkehrenden Fehlern hat, die bei anderen Betrieben nicht oder zumindest nicht in dieser Kombination auftauchen.

### 3.2.5. Gesamtbeurteilung und als vordringlich betrachtete Probleme

In vielen Fällen kam bei der Beurteilung des Säurepolierverfahrens zum Ausdruck, daß allgemein hinsichtlich seiner Verfahrenssicherheit und Steuerungsmöglichkeit, seiner Wirtschaftlichkeit und nicht zuletzt seiner Umweltverträglichkeit erhebliche Optimierungsmöglichkeiten gesehen werden. Als besonders wünschenswert wurde die Realisierung eines Säurepolierverfahrens mit möglichst kurzen Polierzeiten, möglichst niedrigen Temperaturen, möglichst geringem Säureverbrauch und wenig Abfallproduktion genannt. Nicht vermeidbare Abfälle sollten möglichst einer Wiederverwertung – eventuell sogar betriebsintern – zugeführt werden können. Vor allem unter dem Aspekt der Verminderung von Belastungen am Arbeitsplatz erschienen eine weitgehend mechanisierte bzw. automatisierte Prozeßüberwachung und -regelung wünschenswert. Letzteres war bisher durch das Fehlen eines geeigneten Analysenverfahrens ebensowenig möglich wie eine gezielte und systematische Optimierung des Gesamtverfahrens der Säurepolitur.

### 3.3. Ansatzpunkte für kurz- und mittelfristig realisierbare Verbesserungen beim Verfahren der Säurepolitur

Eine der wichtigsten Konsequenzen aus den Ergebnissen der Umfrage ist die Forderung nach der Entwicklung einer zuverlässigen Meßtechnik, d. h. eines Analysenverfahrens, das alle für die Beurteilung des Säurepolierbadzustandes wichtigen Parameter zuverlässig ermittelt und das schnell genug arbeitet, um die Ergebnisse der Analytik direkt zur Prozeßsteuerung zu nutzen. Wenn ein solches Analysenverfahren zur Verfügung steht, sollte es möglich sein, den Verbrauch an frischen Säuren durch entsprechende Optimierung für jede Verfahrensvariante auf das notwendige Maß zu reduzieren und damit auch die bereits angesprochenen Folgeverbesserungen wie geringeren Altsäureanfall, reduzierten Neutralisationsmittelverbrauch und reduzierten Anfall von Neutralisationsschlamm zu erreichen.

Durch konsequente Anwendung eines solchen Analysenverfahrens würde sich auch die Möglichkeit eröffnen, wichtige Daten des Polierbades systema-

tisch zu erfassen und mit den jeweiligen Polierergebnissen zu korrelieren. Damit können dann optimale Bandbreiten der Konzentrationen der einzelnen Polierbadkomponenten ermittelt und zuverlässig eingehalten werden, wodurch auch eine Vermeidung von Fehlpolituren weitestgehend möglich sein sollte. Bei geeigneter Auslegung der Analysetechnik kann diese die Grundlage für eine automatische Prozeßsteuerung bilden.

Weitere Aspekte, die mittelfristig wirksame Verbesserungen des Säurepolierverfahrens versprechen, ergeben sich auf der Seite der Abfallstoffe. Sowohl die Altsäure als auch die Ätzenschlämme stellen Reststoffe der Säurepolitur dar, die als Ausgangsmaterial für ein innerbetriebliches Recycling oder für anderweitige Weiterverwendung geeignet erscheinen. Vor allem gilt dies für die Ätzenschlämme, die einerseits hohe Gehalte an den wertvollen Rohstoffen Blei und Fluor enthalten, andererseits aber gerade durch die Kombination dieser beiden Stoffe auf der Entsorgungsseite ein zunehmend drängendes Problem darstellen. Über erste Ergebnisse zur Aufarbeitung bzw. Wiederverwertung von Ätzenschlämmen aus der Säurepolitur wurde an anderer Stelle bereits berichtet [27]. Im folgenden soll daher nur auf die Entwicklung eines Analysenverfahrens näher eingegangen werden.

#### 4. Entwicklung eines Analysenverfahrens für die schnelle Bestimmung aller wichtigen Parameter eines Säurepolierbades

##### 4.1. Theoretische Betrachtung der Abläufe in Säurepolierbädern

Wie bereits eingangs erwähnt, gibt es keine hinreichende Möglichkeit zur exakten meßtechnischen Überwachung aller relevanten Parameter eines Säurepolierbades. Das wichtigste Kriterium bleibt der auf Grund von Erfahrungswerten festgelegte durchschnittliche Säureverbrauch, bezogen auf die jeweils zu polierende Glasmenge und die Artikelgestaltung (Oberfläche, Schliff usw.). Daneben wird gelegentlich die Temperatur überprüft. Außerdem wird die Dichte des Polierbades als Maß für die Schwefelsäurekonzentration herangezogen, da diese den Hauptteil der Poliersäure ausmacht und die Flußsäure verhältnismäßig geringe Beiträge zu Dichteänderungen liefert. Schließlich wird auf Grund einer – allerdings erst im nachhinein möglichen – Beurteilung der erzielten Polierqualität eine zusätzliche Aussage über den Polierbadzustand möglich. Letzteres erfordert jedoch eine langjährige praktische Erfahrung und erlaubt dennoch keine sichere Vermeidung von kritischen Badzuständen, wie die betriebliche Praxis lehrt.

Ein zufriedenstellendes Analysenverfahren darf sich nicht auf die Messung von nicht eindeutig zuordenbaren Hilfsgrößen beschränken, sondern

muß tatsächlich Informationen über die aktuellen Konzentrationen der Flußsäure und Schwefelsäure, aber auch alle weiteren für das Polierverhalten wichtigen Parameter liefern. Damit ist zunächst die Frage zu klären, welche Größen zu diesen wichtigen Parametern zu zählen sind. In der Literatur finden sich zwar vereinzelt Ansätze zur Beantwortung dieser Frage [28 bis 34], sie beschränken sich aber meist entweder auf eine spezielle Verfahrensvariante oder betrachten nur einzelne Komponenten, nicht den Prozeß in seiner Gesamtheit. Die zunächst nur schwer zu überschauende Vielfalt der unter Umständen zu beachtenden Größen wird deutlich, wenn man die möglichen Reaktionen im Säurepolierbad während des Auflösungsprozesses eines Bleikristall- oder Kristallglases betrachtet. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung dieser Reaktionen, wobei bereits auf die Berücksichtigung einer Vielzahl von Komponenten verzichtet wurde, die mengenmäßig in solchen Gläsern keine große Rolle spielen oder nur gelegentlich als Glaskomponenten eingeführt werden. Typische Beispiele dafür sind die Läuter- und Entfärbungsmittel oder die Farboxide der Überfanggläser. Diese Nichtberücksichtigung bedeutet aber nicht, daß solche Komponenten nicht doch in dem einen oder

Tabelle 1. Wichtige Reaktionen beim Säurepolierprozeß (vereinfacht)

##### Primärreaktionen:

- (1)  $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- (2)  $\text{PbO} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- (3)  $\text{K}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- (4)  $\text{Na}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- (5)  $\text{CaO} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- (6)  $\text{BaO} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- (7)  $\text{B}_2\text{O}_3 + 6 \text{HF} \rightarrow 2 \text{BF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

##### Folgereaktionen:

- (8)  $\text{SiF}_4 + 2 \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiF}_6$
- (9)  $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 \downarrow$
- (10)  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$
- (11)  $2 \text{K}^+ + \text{SiF}_6^{2-} \rightarrow \text{K}_2\text{SiF}_6 \downarrow$
- (12)  $2 \text{Na}^+ + \text{SiF}_6^{2-} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6 \downarrow$
- (13)  $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 \downarrow$
- (14)  $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4 \downarrow$
- (15)  $\text{Na}^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{NaHSO}_4$
- (16)  $\text{K}^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{KHSO}_4$

##### Säuregleichgewichte:

- (17)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$
- (18)  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- (19)  $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$
- (20)  $2 \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}_2$
- (21)  $\text{H}_2\text{F}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$
- (22)  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{SiF}_6^{2-}$

##### weitere Reaktion:

- (23)  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{conc.}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{verd.})$

anderen Fall eine für das Polierverhalten entscheidende Rolle spielen können.

Die Primärreaktionen (Tabelle 1, Gleichungen (1 bis 7)) machen deutlich, daß während der Abtragsreaktion unter Säureverbrauch erhebliche Mengen an Wasser frei werden, die ohne entsprechende Gegensteuerung die Säurekonzentration des Polierbades rasch so weit erniedrigen, daß keine ausreichende Polierwirkung mehr erzielt wird. Eine nicht mehr ausreichende Schwefelsäurekonzentration im Polierbad macht sich vor allem dadurch bemerkbar, daß die Reaktionsprodukte nicht mehr schnell genug von der Glasoberfläche abtransportiert und gelöst werden, was zu ungenügenden Oberflächenqualitäten und zu Polierfehlern führen kann. Die Protonenkonzentrationen sowie die Konzentrationen der einzelnen Anionen werden durch die Dissoziationsgleichgewichte eingestellt (Tabelle 1, Gleichungen (17 bis 22)). Die primär gebildeten Kationen können, je nach Konzentrations- und Löslichkeitsverhältnissen, Sulfate, Hydrogensulfate, Fluoride und andere Verbindungen bilden und durch Niederschlagsbildung aus dem System entfernt werden. Die Gleichungen (8 bis 16) in Tabelle 1 stellen Folgereaktionen dar, wie sie auf Grund von Literaturangaben oder Analysen von Ätزشlämmen in einem solchen Vielkomponentensystem erwartet werden können. Die Gleichungen sind zwar bereits vereinfacht, dennoch soll die Aufzählung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Wo ein frühzeitiges Überschreiten der Löslichkeit erwartet werden kann, wurden die Reaktionsprodukte durch den Niederschlagspfeil gekennzeichnet. Die an sich triviale Gleichung (23), Tabelle 1, wurde wegen ihrer Bedeutung für die Aufrechterhaltung der Gesamtsäurekonzentration und ihres dominierenden Einflusses auf die gesamten Dissoziationsgleichgewichte in die Zusammenstellung aufgenommen.

Die Tatsache, daß gemäß Gleichung (8) je nach Reaktionsbedingungen erhebliche Mengen an Hexafluorokieselsäure,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , gebildet werden können, führt bei näherer Betrachtung auch zu dem Schluß, daß die Dichte als Maßstab für die Schwefelsäurekonzentration in Polierbädern ungeeignet ist. Bild 1 zeigt die Abhängigkeit der Dichte wäßriger Lösungen vom Gehalt an Schwefelsäure bzw. vom Gehalt an Hexafluorokieselsäure. Die nahezu identischen Steigungen der beiden Geraden zeigen an, daß die Dichtemessung z. B. einen korrekten Schwefelsäuregehalt vortäuschen kann, während in Wirklichkeit der Schwefelsäuregehalt um 5 % zu niedrig liegt und gleichzeitig das Gemisch zusätzlich 5 %  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  enthält. Der Gehalt an anderen gelösten Komponenten kann ebenfalls die Dichte beeinflussen und damit die Verhältnisse weiter komplizieren.

Aus der Betrachtung der Gleichungssysteme in Tabelle 1 läßt sich ableiten, welche Parameter so wichtig sind, daß sie in einem Analysenverfahren, das

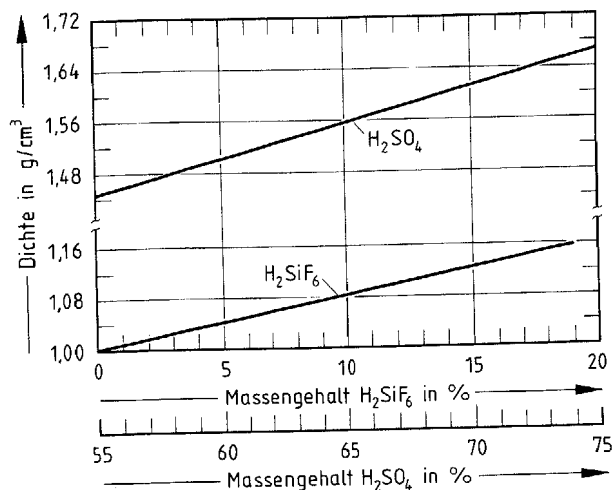


Bild 1. Dichte wäßriger Lösungen von Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und Hexafluorokieselsäure ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ).

Anspruch auf eine umfassende Beurteilungsgrundlage für Säurepolierbäder erhebt, bestimmt werden müssen. Sicher gehört dazu die Flußsäure, die ja das eigentlich für die Auflösung des Glasnetzwerkes verantwortliche Agens ist. Ebenso ist die Schwefelsäure zu berücksichtigen, deren indirekter, aber starker Einfluß auf den Gesamtablauf bereits angesprochen wurde. Sodann sind alle Komponenten von Interesse, bei denen die Gefahr besteht, daß Löslichkeitsgrenzen überschritten werden. In erster Linie ist hier Bleisulfat zu nennen, das wegen seiner sehr geringen Löslichkeit und der hohen Bleigehalte der Gläser praktisch gleich nach Beginn der Reaktion ausfällt. Der Niederschlag stört jedoch, wie die Praxis gezeigt hat, den gleichmäßigen Fortgang des Polierprozesses nicht, weshalb der Bleigehalt der Poliersäure außer Betracht bleiben kann. Kritischer sind ausfallende Alkalihexafluorosilicate und Alkalihydrogensulfate, die in Ätزشlämmen neben  $\text{PbSO}_4$  gefunden werden. Sie können eine deutliche Beeinträchtigung des Poliervorgangs bewirken, wenn ihre Löslichkeit überschritten wird. Dies liegt vermutlich daran, daß die Niederschläge sich leicht auf der Glasoberfläche, bevorzugt an rauen Stellen, ablagern und eine weitere gleichmäßige Politur verhindern. Sowohl die Hexafluorosilicate als auch die Hydrogensulfate zeigen eine weit größere Temperaturabhängigkeit ihrer Löslichkeit als beispielsweise das Bleisulfat. Bild 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der maximal löslichen Menge von  $\text{K}^+$  in einer Modellpoliersäure. Infolgedessen muß es Ziel einer Prozeßsteuerung sein, ein Auskristallisieren dieser kritischen Verbindungen unter Betriebsbedingungen zu verhindern, z. B. infolge einer Verringerung der Konzentration an gelösten Alkalien im Polierbad durch eine Abkühlung mit gleichzeitigem Absitzen des Schlammes. Um eine sichere Prozeßführung unter diesem Aspekt zu ermöglichen, ist eine genaue Kenntnis der Gehalte an  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{SiF}_6^{2-}$

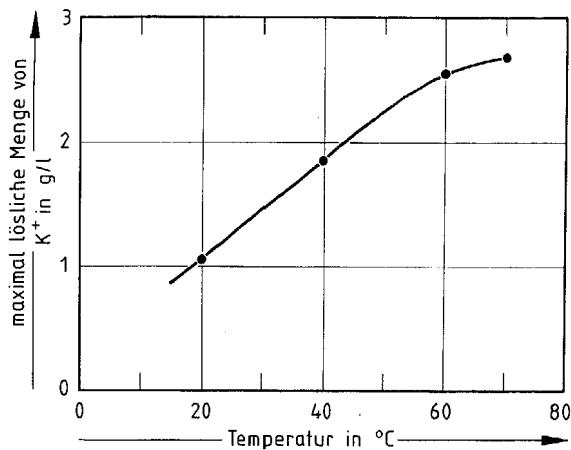


Bild 2. Temperaturabhängigkeit der maximal löslichen Menge von Kaliumionen in einer Modellpoliersäure (Massengehalt in %: 65 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 HF, 5 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>).

notwendig. Die Kenntnis des Gehaltes an SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> ist auch dann sehr wichtig, wenn der Gehalt an nicht komplexiertem Fluorid über fluorsensitive Elektroden bestimmt werden soll, da diese unter den Standardmeßbedingungen immer die Summe aus komplex gebundenem und freiem F<sup>-</sup> erfassen. Je nach Glasart können weitere Ionen eine wesentliche Rolle übernehmen, wobei im Falle von Kristallgläsern das Calcium an erster Stelle genannt werden muß.

Damit ergeben sich folgende Parameter, die zur umfassenden Beurteilung eines Säurepolierbades von einem Analysenverfahren erfaßt werden sollten:

- Gehalt an freier Flußsäure;
- Gehalt an Schwefelsäure;
- Gehalt an komplex gebundenem Fluorid (SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>);
- Gehalt an Alkaliionen (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>);
- Gehalt an Calciumionen (abhängig vom Glas);
- Temperatur;
- Dichte.

Die Dichte liefert zwar keine zusätzliche Information, erlaubt aber zum einen die Korrelation mit bisherigen Messungen, zum anderen die Umrechnung von ermittelten Konzentrationen in Massengehalte, die den Betreibern von Säurepolieranlagen geläufiger sind als molare Konzentrationsangaben. Ein brauchbares Analysenverfahren sollte allerdings über die zuverlässige und aussagekräftige Bestimmung dieser Parameter hinaus weitere Randbedingungen erfüllen. Es muß mindestens so schnell sein, daß die Ergebnisse der Analytik nach Ablauf eines Polierzyklus, d. h. nach etwa 15 bis 30 min, für eine Badnachregulierung zur Verfügung stehen, und es muß von nicht speziell ausgebildetem Personal betrieben werden können. Schließlich muß die Möglichkeit zur Automation gegeben sein. Diese Forderung ist unabdingbar, wenn das Verfahren zu irgend-

einem Zeitpunkt für eine kontinuierliche Messung und Regelung von Polieranlagen eingesetzt werden soll.

In der Literatur sind einige Verfahren beschrieben, die die parallele Bestimmung von Schwefelsäure und Flußsäure ermöglichen, bei denen aber das Problem des gleichzeitigen Vorliegens von freien und komplexen Fluoridionen und deren getrennte Bestimmung nicht gelöst wird [35 und 36]. Andererseits liegen Arbeiten über die Bestimmung von freiem neben komplex gebundenem Fluorid oder von SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Komplexen in verschiedenen Matrices vor [37 und 38]. Dabei handelt es sich jedoch um völlig andere Konzentrationsbereiche, und eine gleichzeitige Anwesenheit einer weiteren starken Säure in großem Überschuß wird nicht berücksichtigt. Eine Bestimmung des Flußsäuregehaltes einerseits und der Summe aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> andererseits ist ebenfalls beschrieben [39], doch kann diese bei der vorliegenden Problematik ebenfalls nicht weiterhelfen.

In der Glasindustrie bzw. in analytischen Labors, die mit derartigen Fragestellungen konfrontiert sind, gibt es verschiedene Ansätze zur Lösung des Problems. Sie reichen von komplizierten iterativen Berechnungen, die auf Dichtemessungen basieren, und vom radiometrischen Messen der Abtragungsgeschwindigkeit radioaktiv markierter Modellgläser [40] über Säuretitrationen nach verschiedenen Vorbehandlungen bis zur Kombination von Fällungsreaktionen mit elektrochemischen Bestimmungsmethoden [41]. Kein bisher bekanntes Analysenverfahren erlaubt jedoch die Bestimmung aller für eine Beurteilung des gesamten Polierbadzustandes notwendigen Parameter auch nur annähernd in einer so kurzen Zeit, daß es direkt für eine Badsteuerung eingesetzt werden kann. Selbst die am besten ausgearbeiteten bisher bekannten Methoden benötigen für eine Bestimmung von HF, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ohne Kationenanalytik) mehrere Stunden Arbeit in einem gut ausgerüsteten Labor. Die Bestimmung von K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> ist zwar in jedem analytischen Lehrbuch beschrieben, doch für die vorliegenden Poliersäuren existieren ebenfalls keine ausgearbeiteten Methoden.

#### 4.2. Aufbau eines automatisierbaren Analysenverfahrens

Bei der Realisierung eines zufriedenstellenden Analysenverfahrens konnte davon ausgegangen werden, daß Temperatur und Dichte direkt an Polierbadproben bestimmt werden können. Zur Bestimmung der Kationen wurden ionensensitive Elektroden eingesetzt, die sowohl für Kalium- als auch für Natrium- und Calciumionen verfügbar sind. Wegen der Aggressivität des Mediums war eine Bestimmung direkt in der Poliersäure jedoch nicht möglich,

sondern es mußte eine exakte Probenvorbereitung ausgearbeitet werden, bei der die Proben u. a. auf Konzentrationen verdünnt werden, die eine zuverlässige elektrochemische Messung ermöglichen. Als bestes Verfahren für die Einzelbestimmung von Kationen mit ionensensitiven Elektroden hat sich in allen Fällen die Methode der Standardaddition [42] bewährt. Bild 3 zeigt am Beispiel der Kaliumbestimmung die Zuverlässigkeit der Meßmethode. Erst bei Kaliumgehalten von 4 g/l, die in der Praxis kaum erreicht werden, tauchen signifikante Abweichungen der Meßwerte vom tatsächlichen Gehalt auf. Gleiches gilt für die Bestimmung von Natrium und Calcium. Schwankungen in den Gehalten an Schwefelsäure und an anderen Bestandteilen des Säurepolierbades beeinflussen die Genauigkeit der Kationenbestimmung nicht.

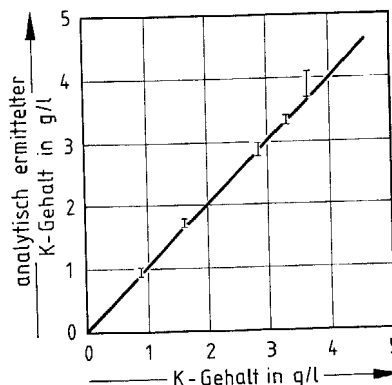


Bild 3. Analytisch ermittelte Kaliumgehalte in Polierbadproben mit bekanntem Kaliumgehalt (Massengehalt der Proben in %: 50 bis 75 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,5 bis 10 HF; 0 bis 10 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>).

Zur Bestimmung der Einzelgehalte an freier Flußsäure, an komplex gebundenem Fluorid in Form von Hexafluorokieselsäure und an Schwefelsäure wurde folgendermaßen vorgegangen: Als Summenparameter, der die molaren Mengen aller drei Säuren zusammen erfaßt, wird die Gesamtsäure genutzt. Die Bestimmung des Gesamtfluoridgehaltes liefert dazu einen Summenparameter für die freie Flußsäure und für die Hexafluorokieselsäure. Es verbleibt die Notwendigkeit der getrennten Erfassung entweder der freien Flußsäure oder des komplex gebundenen Fluorids. Letzteres ist möglich über die Ausfällung der Hexafluorokieselsäure als schwerlösliches Kaliumsalz, das durch Zentrifugieren oder Filtrieren abgetrennt werden kann. Entweder wird nach erneuter Auflösung der Fluorgehalt des Niederschlages oder direkt das im Filtrat verbleibende freie Fluorid bestimmt. Diese Methode liefert zwar reproduzierbare, genaue Ergebnisse, sie hat jedoch den gravierenden Nachteil, daß sie für eine Automatisierung nur sehr eingeschränkt geeignet ist. Als Alternative wurde deshalb ein Verfahren entwickelt, das als Kenngröße für den Gehalt an SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> in der Lösung den SiO<sub>2</sub>-Gehalt heranzieht. Dies ist deshalb möglich, weil unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen Silicium in anderen Verbindungen nicht vorkommt, wie Kontrolluntersuchungen ergeben haben. Es ist deshalb nur notwendig, die Polierbadprobe durch entsprechende Probenaufbereitung für eine SiO<sub>2</sub>-Bestimmung auf fotometrischem Wege zu präparieren, dann kann man aus dem ermittelten SiO<sub>2</sub>-Gehalt rechnerisch den ursprünglichen SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Gehalt bestimmen.

Der Gehalt an freiem Fluorid ergibt sich damit aus der Differenz zwischen dem Gesamtfluorid und dem komplex gebundenen Fluorid, und der Schwefelsäuregehalt läßt sich durch Differenzbildung zwischen Gesamtsäure und dem auf die beiden fluorhaltigen Säurekomponenten entfallenden Protonenanteil bestimmen.

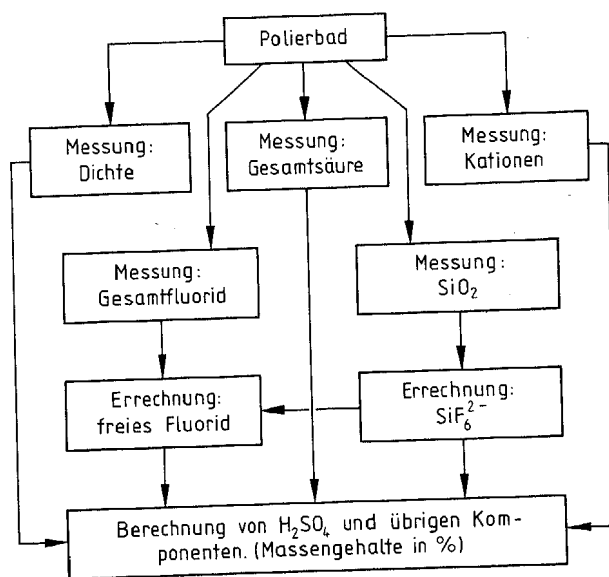


Bild 4. Ablaufschema des entwickelten Analysenverfahrens zur Beurteilung von Säurepolierbädern.

Aus den beschriebenen Einzelbestimmungsschritten wurde ein Gesamtkonzept erstellt, dessen Ablaufschema in Bild 4 wiedergegeben ist. Wichtig ist, daß dabei die gesamten Einzelinformationen zentral und schnell, z. B. unter Benutzung eines Kleinrechners, ausgewertet werden können. Tabelle 2 gibt eine Leistungsübersicht des Analysenverfahrens, wobei für die einzelnen Badparameter angegeben ist, für welche Konzentrationsbereiche das Verfahren überprüft wurde, welche Genauigkeiten bei sorgfältiger Arbeitsweise erzielt werden und wie groß der Zeitbedarf für einen geübten Operateur bei manueller Arbeitsweise ist. Durch Einsetzen von Analysenautomaten und überlappende Arbeitsweise kann bei einem automatisierten Verfahren der Gesamtzeitbedarf auf etwa 15 bis 20 min gedrückt werden. Die angegebenen Konzentrationsbereiche lassen sich bei Bedarf durch Einfügen weiterer Präparationsschritte erheblich erweitern.



Tabelle 2. Leistungsübersicht des Analysenverfahrens zur Beurteilung von Säurepolierbädern

Parameter	bearbeiteter Konzentrationsbereich	Genauigkeit	Zeitbedarf in min
Gesamtsäure	≅ 30 (mol/l)	± 0,05 (mol/l)	10
Gesamtfluorid	≅ 12 (Massengehalt in %)	± 0,02 (Massengehalt in %)	10
komplex gebundenes Fluorid	≅ 10 (Massengehalt in %)	± 0,2 (Massengehalt in %)	30 (Fällung)
		± 0,02 (Massengehalt in %)	10 (Fotometric)
K <sup>+</sup>	≅ 1 (Massengehalt in %)	± 0,02 (Massengehalt in %)	10
Na <sup>+</sup>	≅ 1 (Massengehalt in %)	± 0,02 (Massengehalt in %)	10
Ca <sup>2+</sup>	≅ 0,1 (Massengehalt in %)	± 0,01 (Massengehalt in %)	10
rechnerische Auswertung	-	-	10 (manuell) 1 (Computer)
gesamt	-	-	etwa 60

### 4.3. Erprobung des Analysenverfahrens

Das Analysenverfahren wurde in systematischen Untersuchungen zur Klärung mechanistischer Abläufe der Säurepolitur verschiedener Gläser mit Erfolg eingesetzt. Auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen, deren getrennte Veröffentlichung geplant ist, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Darüber hinaus wurde das Verfahren auch zur gezielten Fehlerbekämpfung in der betrieblichen Praxis verwendet: In einer Glashütte waren innerhalb kurzer Zeit sehr stark gehäuft Oberflächenfehler an vielen polierten Artikeln aufgetaucht, ohne daß man sich die Ursachen erklären konnte. Die routinemäßige Überprüfung der Dichte zeigte, daß der Sollwert eingehalten wurde. Eine zusätzlich veranlaßte Bestimmung des Fluoridgehaltes ergab ebenfalls im Sollbereich liegende Werte. Es handelte sich dabei um ein Verfahren, bei dem mit Massengehalten an Flußsäure bis zu 10 % gearbeitet wurde. Der Einsatz der entwickelten Analytik bei einigen Polierbadproben ergab sehr rasch, daß zwar die Dichte und der Gesamtfluorgehalt stimmten, daß der Fluorgehalt jedoch zu teilweise mehr als 65 % auf komplex gebundenes Fluorid zurückzuführen war. Dieses ist nicht nur nicht mehr polieraktiv, sondern es kann durch die Ausbildung von schwerlöslichen Niederschlägen, wie Kaliumhexafluorosilicat, zu Polierfehlern führen. Der hohe Gehalt an gelösten komplexen Fluoriden erhöhte anteilmäßig die Dichte des Bades, weshalb wiederum zu wenig Schwefelsäure nachdosiert wurde. Der Sollwert des Massengehaltes an Schwefelsäure war auf diese Weise allmählich um fast 5 % unterschritten worden. Nach Kenntnis dieser Tatsache konnte das Bad gezielt wieder in die Sollbereiche gefahren und der Fehler somit abgestellt werden.

In einem zweiten Fall konnte ebenfalls die Ursache plötzlich auftauchender Fehler mit Hilfe des Analysenverfahrens lokalisiert werden, während in einem dritten Fall nachgewiesen werden konnte, daß der Grund für vermehrt aufgetretene Oberflächenfehler der polierten Gläser nicht in der Zusammensetzung des Polierbades lag, wonach die Ursache rasch ermittelt und abgestellt werden konnte.

### 5. Ausblick

Wie in vielen Industriezweigen ist auch im Bereich der Erzeugung von Bleikristall- und Kristallglas das Problembewußtsein im Hinblick auf Umwelt- und Arbeitsplatzbelastung gewachsen. Infolgedessen werden auch in Zukunft verstärkt Anstrengungen unternommen werden, in diesem Bereich Verbesserungen zu erzielen. Die Durchführung einer Studie zum Verfahren der Säurepolitur bei der Herstellung von Bleikristall- und Kristallgläsern hat gezeigt, daß gerade dieses Verfahren eine Reihe von kurzfristig realisierbaren Verbesserungsmöglichkeiten in der angedeuteten Richtung bietet. Dabei besteht die Möglichkeit, daß sich die wünschenswerte Kombination ergibt, daß Verbesserungen der Prozeßtechnik und Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens Hand in Hand mit Verringerungen der Arbeitsplatz- und Umweltbelastungen gehen.

Das entwickelte Analysenverfahren hat bereits in den ersten Anwendungsfällen gezeigt, daß es zur gezielten Aufklärung von Fehlerursachen und zur Verringerung des Anfalls an Fehlpolituren erfolgreich eingesetzt werden kann. Derzeit wird an der Realisierung der vollautomatisch ablaufenden Version des Meßverfahrens gearbeitet, die dann in der Praxis die Grundlage für eine automatische Steuerung und Regelung von Polieranlagen bieten kann. Wenn dieses Verfahren zur Verfügung stehen wird, bietet sich außerdem die Möglichkeit einer Optimierung des gesamten Polierverfahrens sowohl unter prozeßtechnischen als auch unter umwelttechnischen Gesichtspunkten.

Die Durchführung der Studie zum Verfahren der Säurepolitur wurde vom Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft und Verkehr und vom Verein der Glasindustrie e. V., München, finanziert, denen an dieser Stelle dafür gedankt sei. Die Entwicklungsarbeiten für das Analysenverfahren wurden dankenswerterweise vom Bundesminister für Forschung und Technologie, Bonn, sowie ebenfalls vom Verein der Glasindustrie e. V., München, finanziell unterstützt. Ferner sind die Autoren einer Vielzahl von Mitarbeitern aus säurepolierenden Betrieben für tatkräftige Unterstützung und zahlreiche praktische Hinweise zu Dank verpflichtet.

## 6. Literatur

- [1] Casschaum, H.: Neue Aspekte zur Entdeckung des Ätzens von Glas. *Silikattechnik* **34** (1983) S. 213–214.
- [2] Beckmann, J.: Beyträge zur Geschichte der Erfindungen. Bd. 3. Leipzig 1791. S. 536–558.
- [3] Springer, L.: Die Glas-Malerei und Aetzerei, insbesondere nach ihren chemischen Grundlagen. *Glashütte* **53** (1923) S. 37–38, 51–53, 67–69, 83–84.
- [4] Kitaigorodskii, I. I.: *Technologie des Glases*. München: Oldenbourg; Berlin: VEB Verl. Tech. 1957. S. 595–597.
- [5] Norm DIN 52 340, Bl. 3 (Januar 1974): Prüfung von Glas; chemische Analyse von ungefärbten Kalk-Natron-Gläsern mit den Hauptbestandteilen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ , Aufschluß mit Flußsäure-Schwefelsäure-Gemisch. Berlin: DIN 1974. [Ref. *Glastech. Ber.* **47** (1974) 74R0490.]
- [6] Doyle, P. J.: Acid polishing of lead glass. *British Glass Industry Research Assoc. Literature Rev. No. 5*, 1970.
- [7] Kausch, J. C.: Die Säurepolitur von Kristallglas. *Sprechsaal* **106** (1973) S. 401–404, 406, 408.
- [8] Sälzle, E.: Verfahren zum Polieren von Gegenständen aus Kristall- oder Bleikristallglas. DE-PS 1 185 780. Kl. C 03 C, Gr. 15/02. Pat. ab 10. 11. 1962, ausgeg. 16. 9. 1965. [Ref. *Glastech. Ber.* **38** (1965) S. P 48.]
- [9] Tabel, E.: Verfahren zum Säurepolieren von Glas. DE-OS 30 38 985. Kl. C 03 C, Gr. 15/02. Anm. 15. 10. 1980, Offenleg. 27. 5. 1982.
- [10] Döring, K.: Der Einsatz von Fluorsulfonsäure beim Säurepolieren von Bleikristall in der Firma Nachtmann GmbH, Werk Riedlhütte. *Sprechsaal* **116** (1983) S. 366, 368, 370.
- [11] Dürichen, H.: Verfahren und Vorrichtung zum Säurepolieren von Glasgegenständen. DE-OS 14 96 479. Kl. C 03 C, Gr. 15/02. Anm. 31. 5. 1965, Offenleg. 23. 10. 1969. [Ref. *Glastech. Ber.* **43** (1970) S. P 116.]
- [12] Eschenbacher, G.: Verfahren und Vorrichtung zum Säurepolieren von Glasgegenständen, insbesondere von Kristall- und Bleikristallglas. DE-PS 16 21 014. C 03 C, Gr. 15/02. Pat. ab 18. 10. 1967, ausgeg. 21. 8. 1975. [Ref. *Glastech. Ber.* **48** (1975) 75P0127.]
- [13] Scherer, P. O.: Vorrichtung zur Tauchbehandlung durch Bewegung von Werkstücken in aggressiven Flüssigkeiten, insbesondere zum Säurepolieren von Glaswaren. DE-PS 24 09 481. Kl. C 03 C, Gr. 15/00. Pat. ab 28. 2. 1974, ausgeg. 30. 12. 1976. [Ref. *Glastech. Ber.* **50** (1977) 77P0089.]
- [14] Sälzle, E.: Verfahren zum Schwefelsäure-Flußsäure-Polieren von Glasgegenständen. DE-PS 29 49 383. Kl. C 03 C, Gr. 15/02. Pat. ab 7. 12. 1979, ausgeg. 21. 1. 1982. [Ref. *Glastech. Ber.* **56** (1983) 83R1026.]
- [15] Lesnikov, A. K.; Rasskazov, V. D.: Etching solution for glass treatment. (Orig. russ.) *USSR-Pat. Nr. 337 355*. 1972.
- [16] El-Shamy, T. M.; Lewins, J.; Douglas, R. W.: The dependence on the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions. *Glass Technol.* **13** (1972) S. 81–87. [Ref. *Glastech. Ber.* **47** (1974) 74R0296.]
- [17] Dilmore, M. F.; Clark, D. E.; Hench, L. L.: Chemical durability of  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (1978) S. 439–443. [Ref. *Glastech. Ber.* **53** (1980) 80R0272.]
- [18] Bacon, F. R.; Raggon, F. C.: Promotion of attack on glass and silica by citrate and other anions in neutral solution. *J. Am. Ceram. Soc.* **42** (1959) S. 199–205. [Ref. *Glastech. Ber.* **33** (1960) S. 266.]
- [19] Ernsberger, F. M.: Attack of glass by chelating agents. *J. Am. Ceram. Soc.* **42** (1959) S. 373–375.
- [20] Iler, R. K.: *The chemistry of silica*. New York, Chichester: Wiley-Intersci. 1979. S. 3–77.
- [21] Kausch, J. C.: Säurepolitur von Kristallglas. *Sprechsaal* **106** (1973) S. 627–630.
- [22] Sturm, W.: Neues Verfahren zur Reinigung von fluorwasserstoff- und siliciumtetrafluoridhaltiger Abluft aus Glaspolierereien mit dem Mehrstufen-Kapillar-Füllkörper-Wäscher. *Sprechsaal* **114** (1981) S. 354–355. [Ref. *Glastech. Ber.* **56** (1983) 83R0096.]
- [23] Frank, W.: Maßnahmen zur Emissionsminderung von Luftverunreinigungen bei Anlagen zum Säurepolieren von Glas. *Haustech., Bauphys., Umwelttech.* **105** (1984) Nr. 6, S. 320–325.
- [24] Vorschriften zur Reinhaltung der Luft. Erste Allg. Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz v. 28. Aug. 1974. Stand: Febr. 1983. Köln: Bundesanzeiger Verlagsges. mbH 1983.
- [25] Porcham, W.; Bilck, N.: Bleicarbonat-Konzentrat aus Ätzenschlamm, ein Rohstoff zur Bleikristallglasproduktion. *Sprechsaal* **110** (1977) S. 634–636.
- [26] Kausch, J. C.: Säurepolitur von Kristallglas. *Sprechsaal* **106** (1973) S. 667–669.
- [27] Kaiser, A.: Behandlung und Verwertung produktionspezifischer Reststoffe aus Anlagen zur Herstellung und Bearbeitung von Glas. *Haustech., Bauphys., Umwelttech.* **105** (1984) Nr. 6, S. 349–355.
- [28] Palmer, W. G.: The action of aqueous hydrofluoric acid on silica. *CCXVI. J. Chem. Soc.* (1930) S. 1656–1664.
- [29] Suire, J.: Réactions entre le verre et l'acide fluorhydrique. *Silic. Ind.* **36** (1971) S. 73–79, 101–104. [Ref. *Glastech. Ber.* **46** (1973) 73R0904.]
- [30] Hübler, A.: Das Polieren mit Flußsäure – ein Lösungsvorgang. *Glas-Email-Keramo-Tech.* **3** (1952) S. 155–158. [Ref. *Glastech. Ber.* **25** (1952) S. 378.]
- [31] Hasegawa, Y.: Die Reaktionsvorgänge beim Säureätzen von Glas. *Glastech. Ber.* **36** (1963) S. 483–487.
- [32] Leko, V. K.; Komarova, L. A.: Kinetics of the etching of quartz glass in hydrofluoric acid. *Glass Ceram.* **30** (1973) S. 754–755. [Ref. *Glastech. Ber.* **49** (1976) 76R0634.]
- [33] Vacek, M.; Kopáčková, J.: Kieselflußsäure und chemisches Polieren des Glases. In: XI. Int. Glaskongreß, Prag 1977. *Sammelbd. V. S.* 253–263.
- [34] Porcham, W.: Verfahren zur Aufarbeitung des beim Säurepolieren von Bleiglas anfallenden Ätzenschlammes zu basischem Bleicarbonat. *Glastech. Ber.* **50** (1977) S. 31–34.
- [35] Bessière, J.; Pillet, Y.: Etude des milieux  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -HF par voie électrochimique. Mesure de l'activité fluorimétrique dans les milieux acides. *Verr. Réfract.* **32** (1978) S. 24–28. [Ref. *Glastech. Ber.* **51** (1978) 78R1968.]
- [36] Orion Research Applications Bull. No. 4: Determination of fluoride in acid solutions with the fluoride specific ion electrode. 1970.
- [37] Jordan, D. E.: Determination of total fluoride and (or) fluorosilic acid concentration by specific fluoride ion electrode potentiometry. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* **53** (1970) S. 447–450.
- [38] Augustin, W.; Dubik, K.; Kowalski, S.: Volumetric determination of potassium in the presence of sodium, ammonium and magnesium salts by the precipitation of potassium fluorosilicate. *Chem. Anal.* **22** (1977) S. 653–658.
- [39] Bezrogova, E. V.: Determination of hydrofluoric, sulfuric and fluorosilicic acids in their mixture. *Z. Anal. Khim.* **19** (1964) S. 1498–1502.
- [40] Drescher, K.; Harsanyi, G.; Kasza, O. u. a.: Verfahren zum Polieren von geschliffenen Glasflächen mit sauren Lösungen. DE-OS 29 32 608. Kl. C 03 C, Gr. 15/02. Anm. 10. 8. 1979, Offenleg. 26. 2. 1981.
- [41] Tabel, E.: Bestimmung der Gehalte an Flußsäure, Schwefelsäure und Hexafluorokieselsäure in Poliersäuren. *Pers. Mitt.* 1982.
- [42] Welz, B.: *Atomabsorptionsspektroskopie*. Weinheim: Verl. Chemie 1972. S. 97–99. 85R0888