

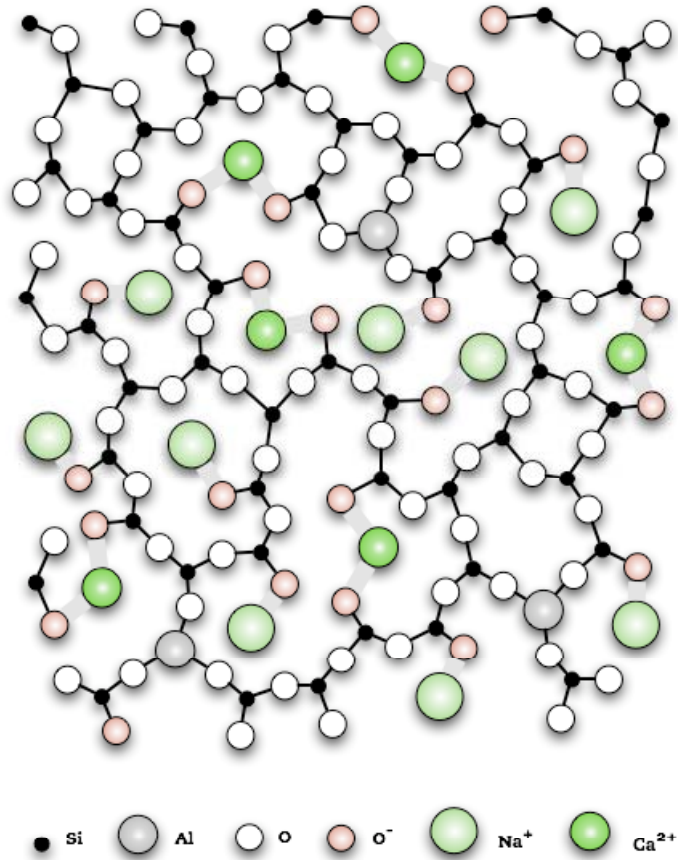
Erfordernisse an silicatische Rohstoffe für die Glasindustrie

**Priv.-Doz. Dr.-Ing. Hayo Müller-Simon
Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie
Offenbach/Main**



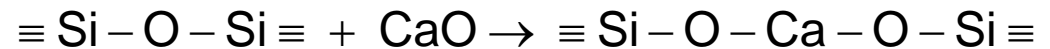
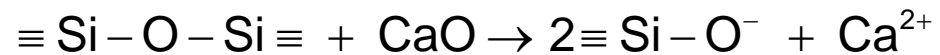
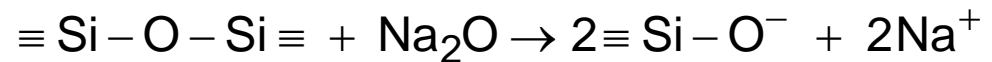
HVG-DGG

Struktur von Kalk-Natron-Silicatgläsern



Das silicatische Netzwerk bildet das Grundgerüst der Silicatgläser

Alkalien und Erdalkalien modifizieren die Netzwerkstruktur



Die Eigenschaften eines Glases ergeben sich aus der Kombination kovalenter und ionischer Bindungsanteile.

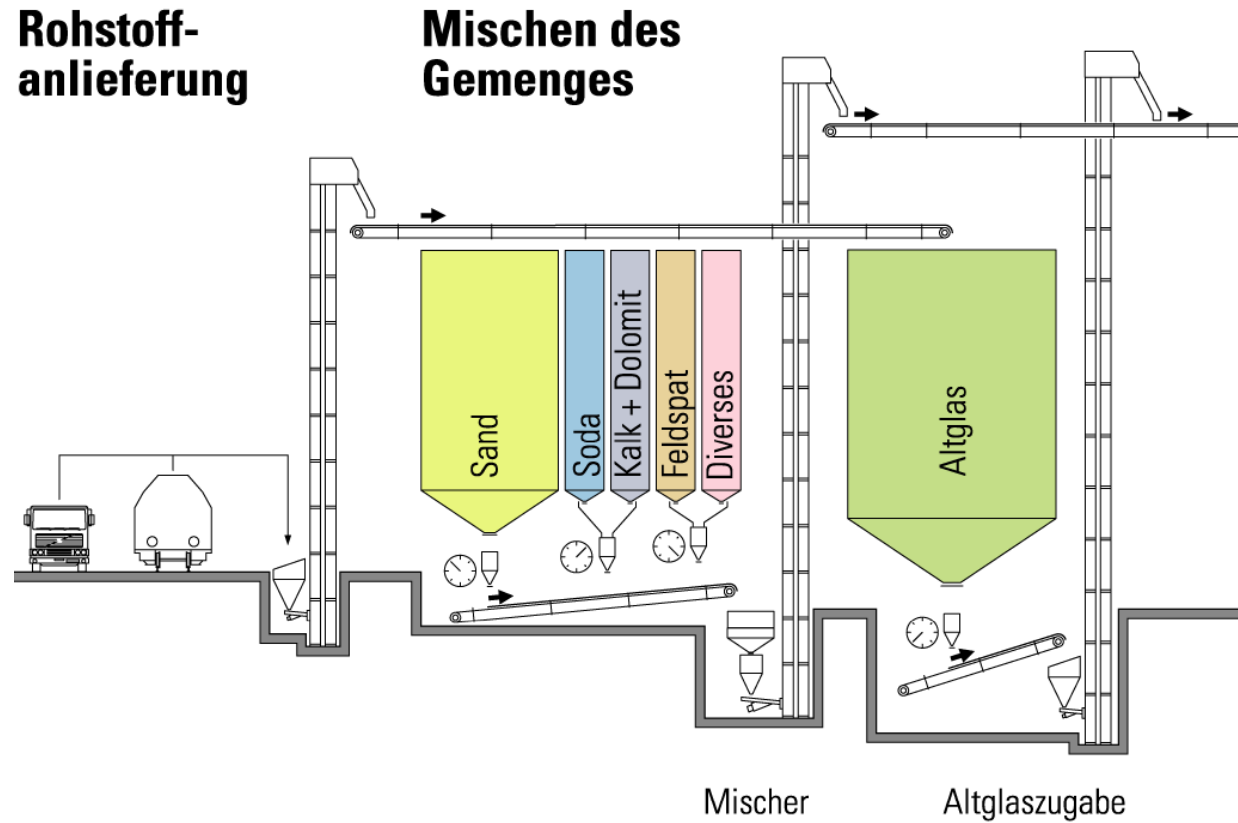


Schritte der industriellen Glasherstellung

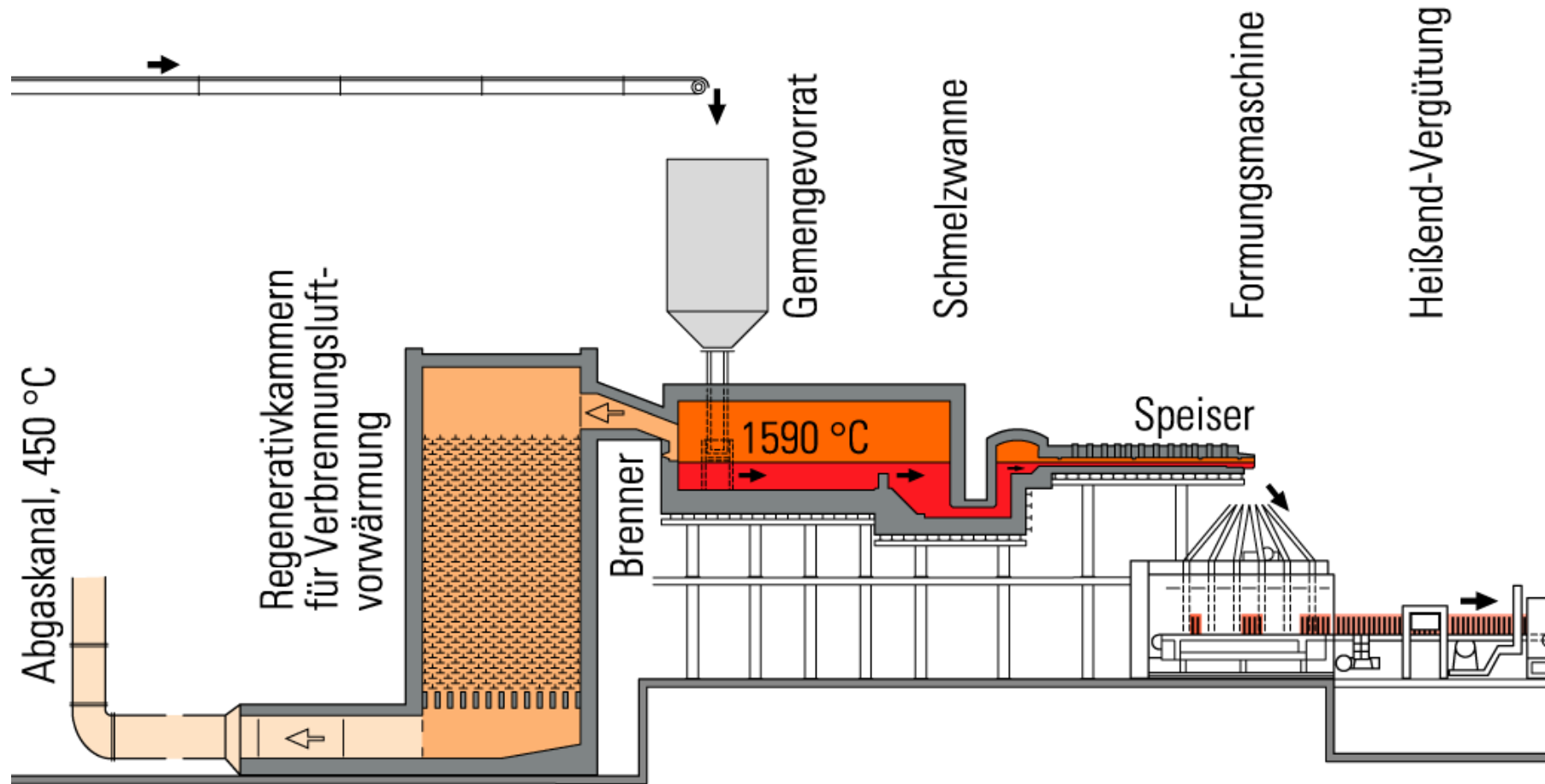
- Rohstoffauswahl
- Gemengebereitung
- Schmelze
 - Rauschmelze
 - Läuterung
 - Homogenisieren
- Formung
- Kühlung
- Qualitätskontrolle
- Verpackung

Gemengebereitung

- Rohstoffe
 - Anlieferung
 - Lagerung
 - Kontrolle
- Gemenge
 - Glassatz berechnen
 - Software
 - Kosten
 - wiegen
 - mischen
 - einlegen

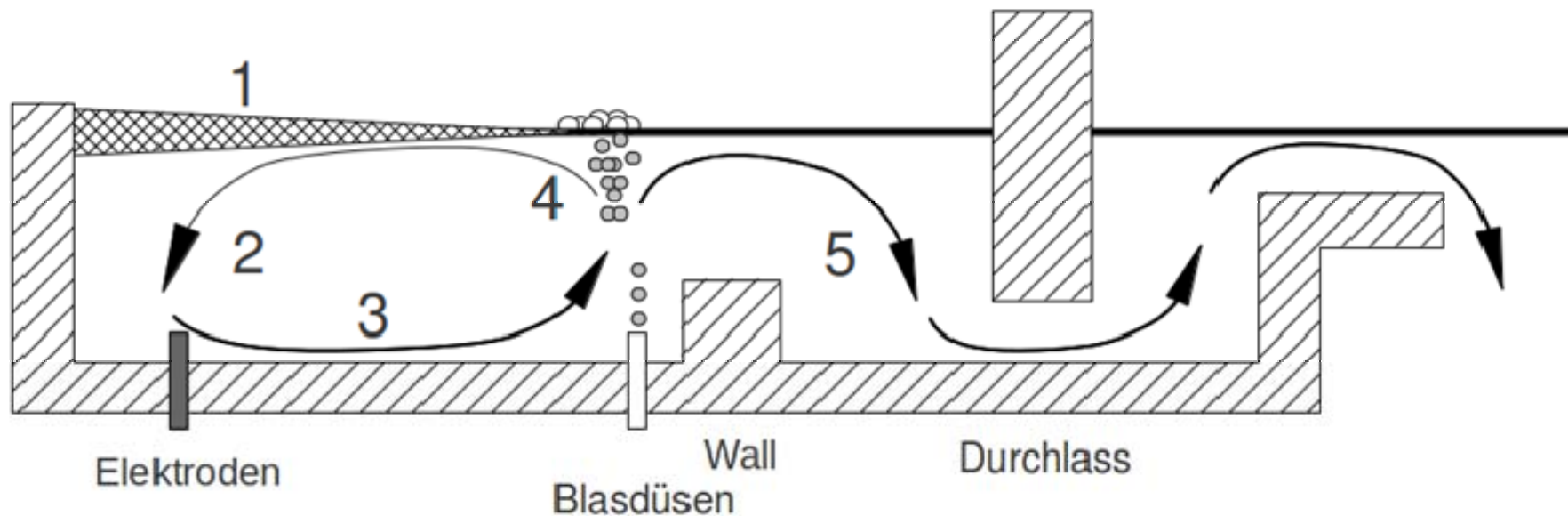


Schmelze und Formgebung



Phasen des Glasschmelzprozesses

- 1: Gemengeerwärmung 2: Gemengereaktionen 3: Restquarzauflösung
4: Läutern 5: Abstehen/Homogenisieren



Rohstoffauswahl



Beständigkeit
Ausdehnung
Viskosität

Netzwerkbildner
 SiO_2
 B_2O_3
Netzwerkwan-
dler
 Na_2O
 CaO

Sand
Borsäure

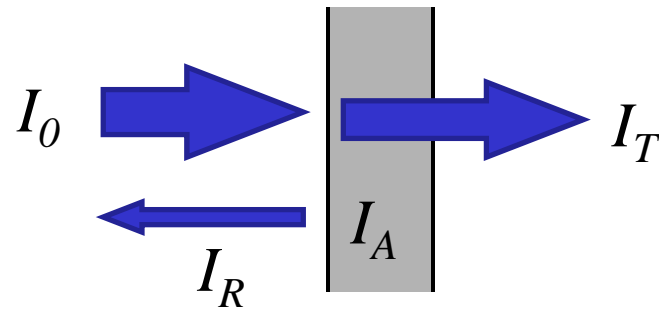
Soda
Kalk

Farbe
...

Fe_2O_3
 Cr_2O_3
...

Eisen
Chrom
...

Fe₂O₃ und Cr₂O₃ sind die kritischen Farbverunreinigungen

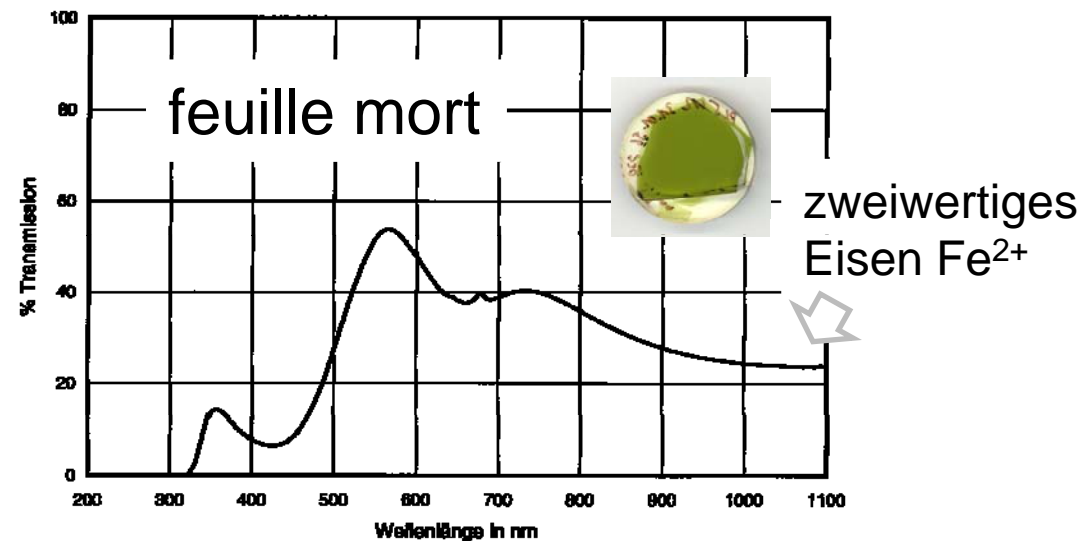
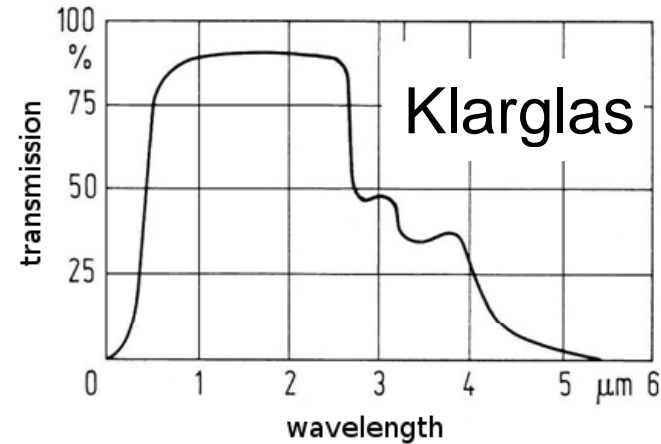


$$I_0 = I_R + I_A + I_T$$

$$\frac{I_R}{I_0} = \text{Reflexion}$$

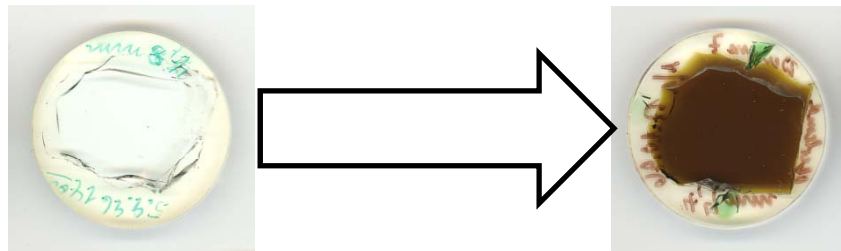
$$\frac{I_A}{I_0} = \text{Absorption}$$

$$\frac{I_T}{I_0} = \text{Transmission}$$

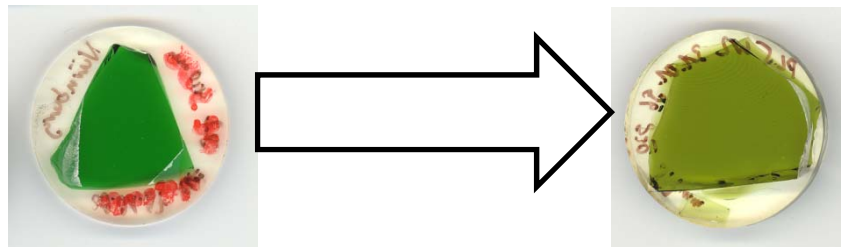


Farbe ist eine (meist) redoxabhängige Glaseigenschaft.

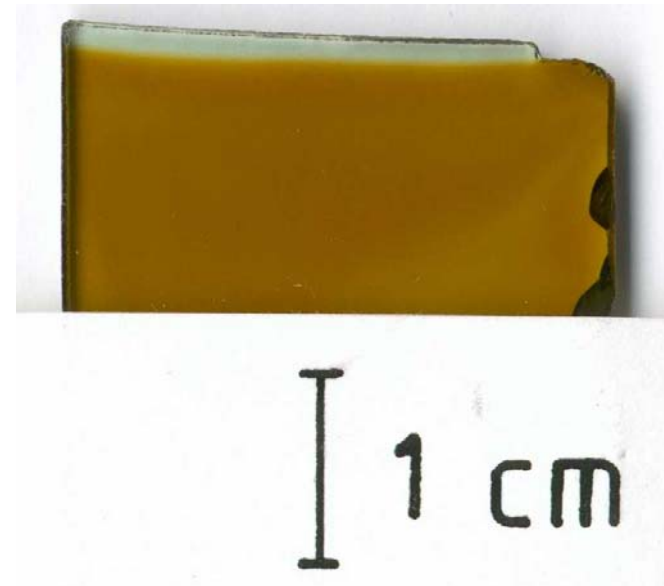
Der Redoxzustand lässt sich durch die Zugabe geeigneter Substanzen oder den Kontakt mit bestimmten Gasen verändern.



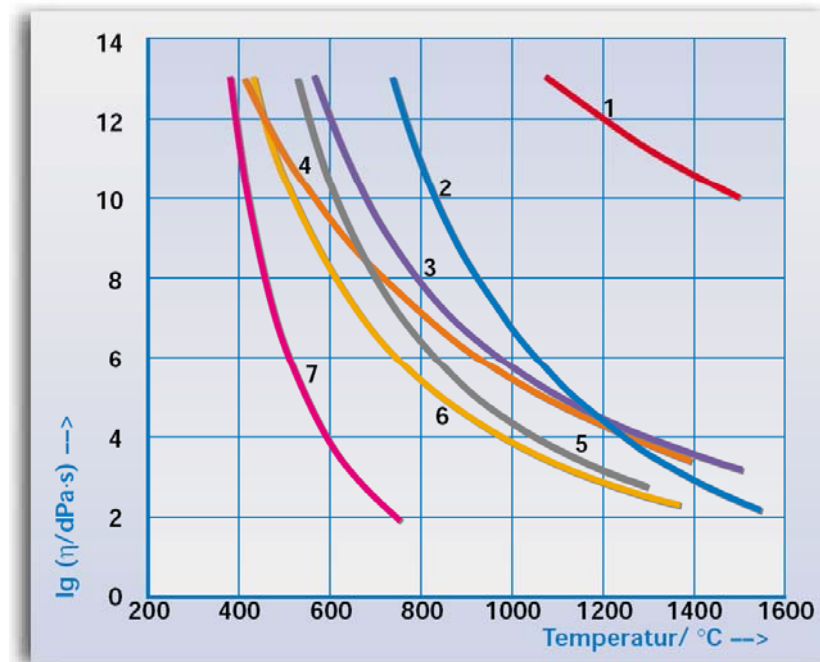
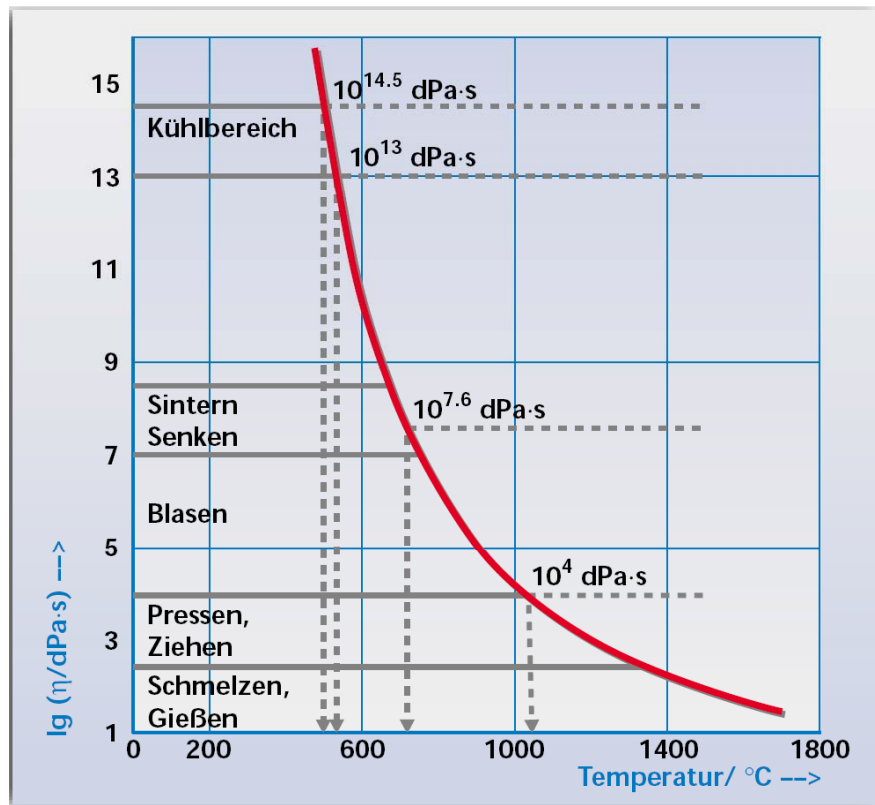
Zugabe von Kohle zum Gemenge



Braunglas nach 24 h im Kontakt mit Luft bei 1400 °C.



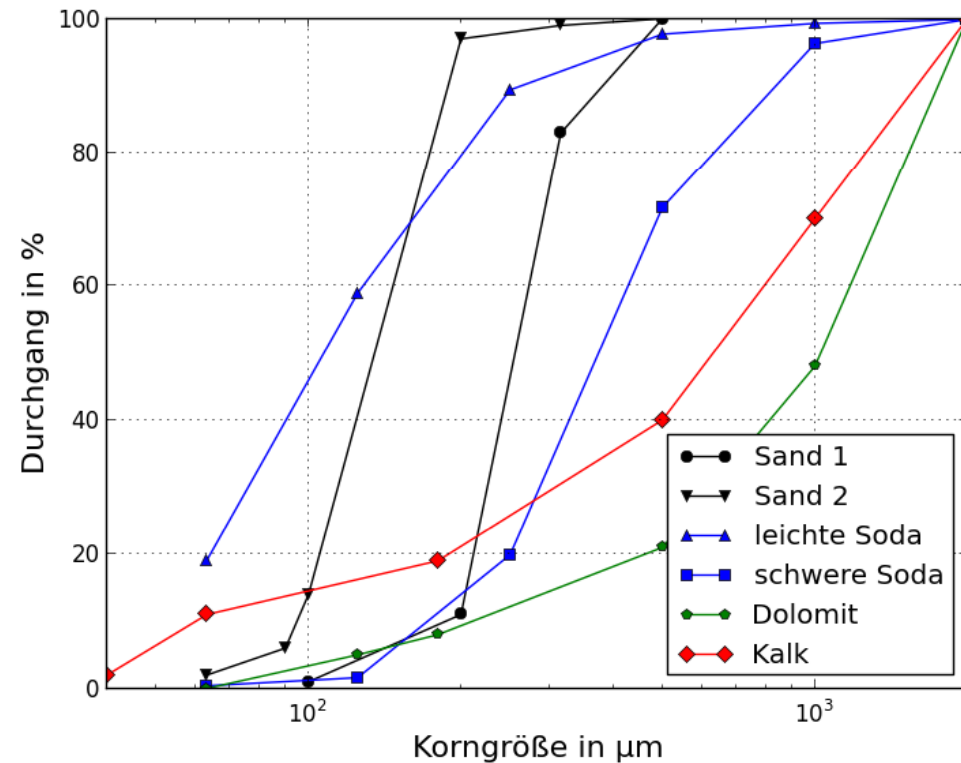
Die Viskosität bestimmt das Fließverhalten bei der Formgebung



- 1: Kieselglas
- 2: Erdalkali-Alumino-Silicat
- 3: Borosilicat
- 4: Borosilicat
- 5: Kalk-Natron-Silicat
- 6: Bleiglas
- 7: Lotglas

Qualitätsmerkmale von Sanden

- Netzwerkbildner
- erhöht die Viskosität
- verbessert die chemische Beständigkeit,
- erhöht die Liquidustemperatur
- Klassierung auf $<500 \mu\text{m}$ und $>63 \text{ mm}$
- üblich $125\text{-}500 \mu\text{m}$ und Restfeuchte 4-5 %
- Restfeuchte erleichtert Transport, mindert Verstaubung
- Kornform (kantig/kugelig) wirkt auf Transport, Mischungsverhalten des Gemenges und Aufschmelzverhalten
- kritische Verunreinigungen: Eisen, Organik (Humus etc.)
- Energiebedarf: 1 kWh Förderung, 5 kWh Aufbereitung und Klassierung, 70 kWh vollständige Trocknung



Tonerde-Träger sind auch SiO₂-Lieferanten

- Al₂O₃ amphoterer Oxid
- verbessert die Temperaturwechselbeständigkeit
- erhöht die chemische Beständigkeit
- kürzeres Glas

- 1-2 % in Kalk-Natron-Silicatgläsern

- Natronfeldspat (Albit) Na₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂
68,8 % SiO₂, 19,4 % Al₂O₃, 11,8 % Na₂O
- Kaolin Al₂Si₂O₅(OH)₄ (Kaolinit), Verwitterungsgestein
45,5 % SiO₂, 38,5 % Al₂O₃, 0,3 % Fe₂O₃, 0,1 % Na₂O, 1,4 % TiO₂, 13,7 % H₂O
- Phonolith, vulkanisches Gestein
51-54 % SiO₂, 22-24 % Al₂O₃, 3-4 % Fe₂O₃, 8-9 % K₂O , 8-9 % Na₂O
- Nephelin-Syenit, vulkanisches Gestein
58-60 % SiO₂, 19-24 % Al₂O₃, 0,1-4 % Fe₂O₃, 6-9 % K₂O, 7-9 % Na₂O
- Hochofenschlacke



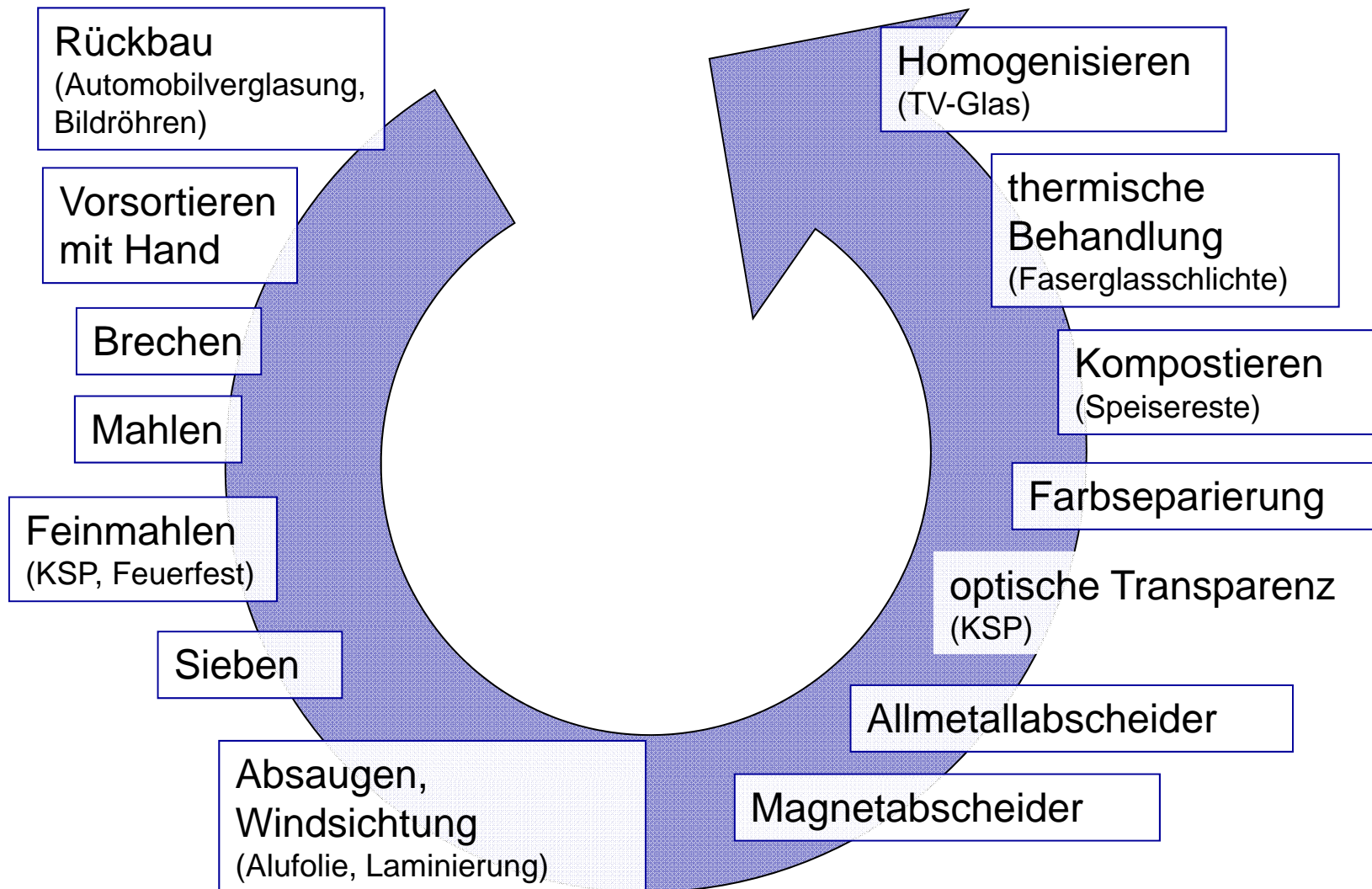
Altglas

- Energieeinsparung
- geringere CO₂-Emissionen
- Alkaliersatz
- Flussmittel

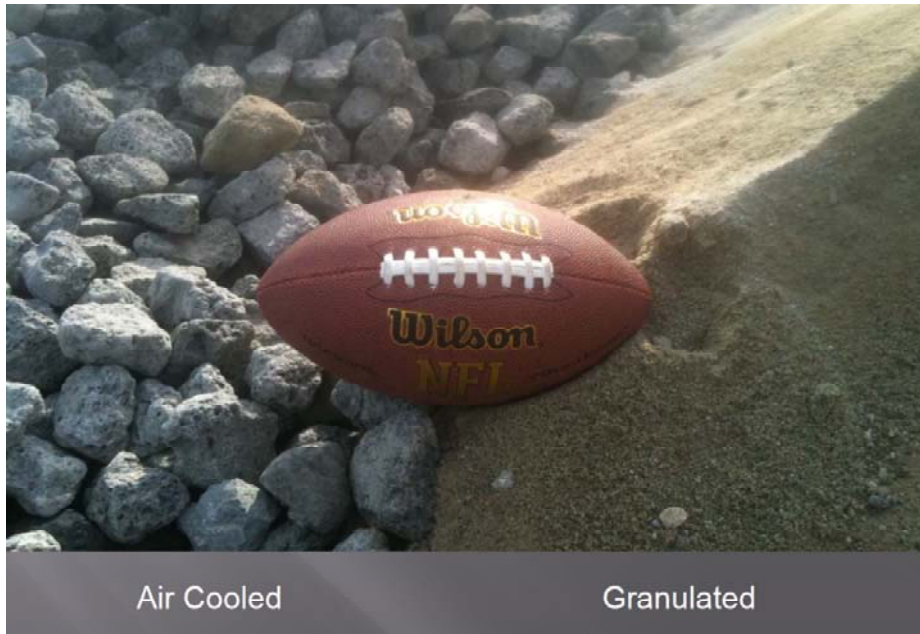
- Verunreinigungen
 - Keramik, Steine, Porzellan (KSP)
<25 g/t – Ziel 10 g/t
 - Nichteisenmetalle (Aluminium) <5 g/t
 - Eisenmetalle <1g/t
 - Fehlfarben, akzeptabel bei 50 % Scherben im Gemenge
 - weiß 0,3 %
 - braun 8 %
 - grün 15 %
 - organische Verunreinigungen Fette, Öle, Papier



Glasaufbereitung



Hochofenschlacke: Calumite



Mark Abraham, 2011

- Schwefelträger für Sulfatläuterung
- hohe Eisenkonzentration
- Schmelzbeschleuniger
- ersetzt bis zu 18 % Sand (Braunglas)

Stoff	Konz. in %
SiO ₂	38
Al ₂ O ₃	8,2
Fe ₂ O ₃	0,25
CaO	41,5
MgO	8,5
+andere	

Fluor- und Chlor-Emissionen

- Die Emission von Fluor und Chlor unterliegt gesetzlichen Beschränkungen. Grenzwerte:
 - Fluor (HF): 5 mg/m³
 - Chlor (HCl): 20 mg/m³
- Die meisten Rohstoffe sind mehr oder weniger stark mit Fluor und Chlor belastet.

	Cl in ppm	F in ppm
Sand	0 - 50	40
Feldspat	38	80
Phonolith	2800	1200-1500
Nephelin	90 - 200	1200
Hochofenschlacke	20 - 4400	180 - 3500
Scherben	130 - 350	100



Verpackungsglas



- Artikel
 - Flaschen
 - Konserven
 - Flakonagen
- Wesentliche Merkmale
 - Farbe
 - chemische Beständigkeit

Stoff	Konz. in %
SiO ₂	73,0
Al ₂ O ₃	1,4
Fe ₂ O ₃	0,05-0,28
CaO	10,5
MgO	1,6
Na ₂ O	12,8
+andere	



Wirtschaftsglas



- Artikel
 - Trinkgläser
 - Schalen
 - Karaffen
- Wesentliche Merkmale
 - Farbe
 - Brechzahl/Dispersion
 - chemische Beständigkeit



Stoff	Konz. in %
SiO_2	69-74
Al_2O_3	0,2-1,2
Fe_2O_3	0,015-0,02
CaO	4-7
Na_2O	4-10
K_2O	8-12
+andere	

Flachglas

- Produkte

- Fensterscheiben
- Automobilverglasung
- Solarmodule



- Eigenschaften

- Farbe
- beschichtbar
- chem. beständig
- langzeitstabil



Stoff	Konz. in %
SiO ₂	72,6
Al ₂ O ₃	0,7
Fe ₂ O ₃	0,01 – 0,3
CaO	8,6
MgO	4,1
Na ₂ O	13,3
+andere	



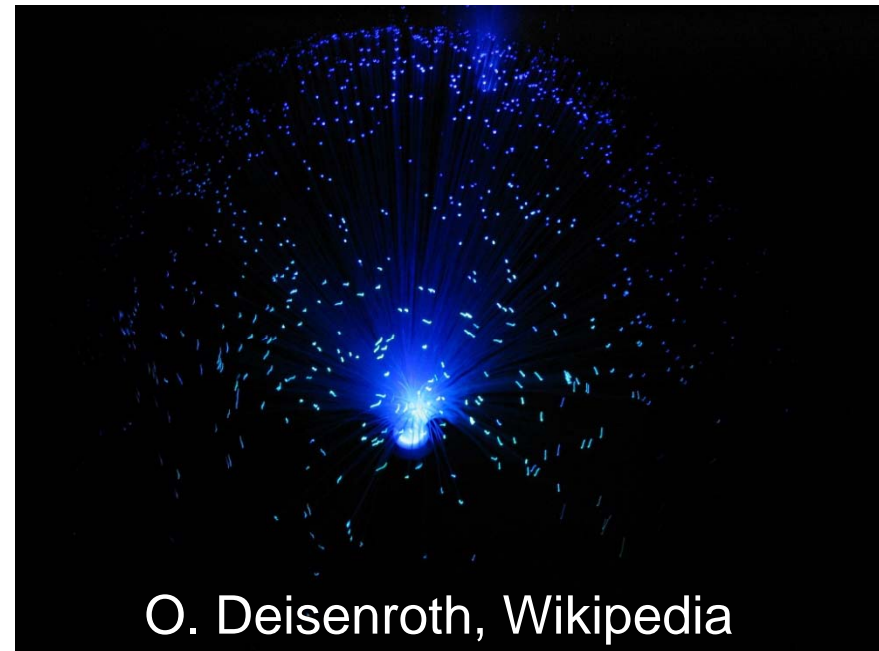
Faserglas



- Produkte
 - Isolierfaser
 - Lichtleitfaser

Stoff	Konz. in %
SiO ₂	100
Fe ₂ O ₃	0

Stoff	Konz. in %
SiO ₂	50 - 59
Al ₂ O ₃	1 - 4
Fe ₂ O ₃	bis 2
CaO	7 - 34
Na ₂ O	3 - 20
K ₂ O	3 - 20
+andere	



O. Deisenroth, Wikipedia

Zusammenfassung

- Relevante Silicatträger sind für die Glasindustrie
 - Quarzsand
 - Feldspäte
 - Calumite
 - Altglasscherben
- Durch SiO_2 beeinflusste Glaseigenschaften
 - Viskosität
 - chemische Beständigkeit
- kritische Verunreinigungen
 - färbende Verunreinigungen, besonders Fe_2O_3
 - organische Verunreinigungen
 - emissionsrelevante Komponenten Fluor und Chlor

