

Einschmelzverhalten von Flachglasgemengen unter Einsatz von Tonerdehydrat, Nephelinsyenit und Calumite

Von Franz Gebhardt, Jakob L. Arnolds und Otto-Eberhard Klinger, Aachen

(Vorgetragen von J. L. Arnolds vor dem Fachausschuß III der DGG am 13. Oktober 1982 in Würzburg)

(Mitteilung aus der Zentralabteilung Forschung der Vereinigte Glaswerke GmbH und dem Institut für Gesteinshüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen)

(Eingegangen am 17. Januar 1983)

Die vorliegende Arbeit behandelt das Einschmelzverhalten von Flachglasgemengesätzen unter Anhebung des Tonerdegehaltes von 0,35 über 0,45 auf 0,7 % Al_2O_3 . Als Tonerdeträger wurden Tonerdehydrat, Nephelinsyenit und Calumite eingesetzt.

Es ergab sich, daß sich bei Einsatz von Hochofenschlacke (Calumite) das günstigste Einschmelzverhalten zeigte. Besonders

bei einer Reduktion von Soda im Gemenge hat sich die Anwendung von Calumite gegenüber den anderen Tonerdeträgern als vorteilhaft erwiesen. Sowohl vom schmelztechnischen als auch vom Viskositäts-Temperatur-Verhalten her zeigte Nephelinsyenit keine Vorteile gegenüber Tonerdehydrat.

Melting behaviour of flat glass batches with additions of hydrated alumina, nepheline syenite and Calumite

This work concerns the melting of flat glass batches with increases in alumina content from 0,35 to 0,45 to 0,7 % Al_2O_3 . The alumina was provided by hydrated alumina, nepheline syenite and Calumite.

The introduction of blast furnace slag (Calumite) showed the most advantageous melting behaviour. The use of Calumite had

advantages over the other sources particularly through a decrease of the soda ash in the batch. Nepheline syenite showed no advantage over hydrated alumina either in melting behaviour or viscosity-temperature relation.

Comportement à la fusion de compositions vitrifiables pour verre plat utilisant de l'alumine hydratée, de la syénite néphélinique et de la Calumite

On étudie le comportement à la fusion de compositions dont la teneur en alumine s'élève de 0,35 à 0,45 puis à 0,7 % Al_2O_3 . Les porteurs d'alumine utilisés sont l'alumine hydratée, la syénite néphélinique et la Calumite.

Le comportement à la fusion le plus favorable est obtenu avec du laitier de haut fourneau (Calumite). L'emploi de Calumite en

particulier, lors d'une réduction du carbonate de sodium dans la composition, se révèle avantageux en comparaison des autres porteurs d'alumine. La syénite néphélinique ne présente aucun avantage par rapport à l'alumine hydratée, aussi bien du point de vue du comportement à la fusion que de celui de la viscosité en fonction de la température.

Bei der Glasschmelze gewinnen heute die Energiekosten immer mehr an Bedeutung. Der Energieverbrauch einer großen Flachglaswanne wurde von Ehrich [1] behandelt. In einer früheren Arbeit zeigte Kröger [2], daß nur etwa 20 % der Schmelzenergie zum Ablauf der chemischen Reaktionen und etwa 80 % zur Erwärmung der Reaktionsprodukte auf 1500 °C benötigt werden, um die Schmelze durch Diffusionsvorgänge zu homogenisieren. Durch den Einsatz von oxidischen und hydroxidischen Rohstoffen an Stelle von Carbonaten gelang es Pugh [3], die Temperaturen für den Ablauf der chemischen Reaktionen wesentlich zu erniedrigen. In der vorliegenden Arbeit wird das Einschmelzverhalten von verschiedenen Aluminiumoxidträgern in Glasgemengesätzen im Hinblick auf eine Energieeinsparung und auf eine Reduktion von Soda zugunsten von Dolomit im Gemenge untersucht.

1. Versuchsplanung und Versuchsdurchführung

Im einzelnen waren zu prüfen bzw. zu bestimmen: das Sinterverhalten der Aluminiumoxidträger

Tonerdehydrat, Nephelinsyenit und Calumite; das Einschmelzverhalten von 12 verschiedenen Gemengesätzen bei 1350 und 1400 °C bei unterschiedlichen Reaktionszeiten; der Austausch der Tonerdeträger und die Erhöhung des Al_2O_3 -Gehaltes von 0,35 über 0,45 bis 0,7 % im erschmolzenen Glas; der Austausch von Soda gegen Dolomit im Gemenge zur Einsparung von Rohstoffkosten; die Viskosität der erschmolzenen Gläser als Funktion der Temperatur; die Kristallwachstumsgeschwindigkeit und die Keimbildungszahl der Versuchsschmelzen und schließlich die spektrale Durchlässigkeit der Gläser.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Gemengesätze wurden ausgehend von getrockneten Rohstoffen erschmolzen. Die resultierenden Glaszusammensetzungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Tabelle 3 zeigt die chemischen Analysen des verwendeten Nephelinsyenits und der eingesetzten Hochofenschlacke. In Bild 1 sind die Kornverteilungen der beiden Tonerdeträger eingezeichnet.

Das Sinterverhalten der Tonerdeträger wurde mit einem Erhitzungsmikroskop nach DIN 51 730 [4]

Tabelle 1. Gemengesätze mit unterschiedlichem Tonerdeträger bezogen auf 100 g Glas

Gemenge Nr.	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Komponenten											
Sand	71,539	71,503	70,840	70,818	71,405	71,129	71,384	70,93	70,293	70,290	70,200
Soda	23,322	23,227	22,893	21,238	23,306	23,292	21,652	23,60	23,555	21,820	23,310
Dolomit	19,970	19,960	19,960	24,954	16,488	19,771	21,481	19,64	19,290	24,290	19,897
Kalkstein	6,014	6,011	5,981	3,134	6,120	5,138	3,274	4,66	3,506	0,699	5,900
Natriumsulfat	0,919	0,915	0,915	0,850	0,943	0,919	0,877	0,53	0,533	0,536	0,533
Tonerdehydrat	0,276	0,429	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nephelinsyenit	—	—	1,172	1,138	2,185	—	2,151	—	—	—	2,156
Calumite	—	—	—	—	—	1,213	—	1,886	3,442	3,388	—

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung (in %) der aus den Gemengesätzen (Tabelle 1) erschmolzenen Gläser (Probe Nr. \triangleq Gemenge Nr.)

Probe Nr.	SiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Cl ⁻
1	71,48	0,30	14,04	0,029	9,61	4,055	0,35	0,062	0,045	0,030
2	71,44	0,30	13,98	0,029	9,61	4,053	0,45	0,062	0,045	0,030
4	71,44	0,30	13,88	0,133	9,61	4,052	0,45	0,063	0,046	0,030
5	71,44	0,30	12,88	0,130	9,61	5,053	0,45	0,070	0,046	0,028
6	72,55	0,26	14,21	0,219	8,60	3,351	0,68	0,058	0,045	0,030
7	71,47	0,30	14,03	0,030	9,61	4,054	0,35	0,063	0,057	0,030
8	72,54	0,26	13,21	0,316	8,60	4,351	0,68	0,065	0,045	0,028
9	71,49	0,30	14,04	0,040	9,61	4,050	0,45	0,047	0,056	0,031
10	71,36	0,30	14,02	0,060	9,56	4,030	0,68	0,070	0,070	0,031
11	71,36	0,30	13,02	0,060	9,56	5,030	0,68	0,070	0,070	0,031
12	71,36	0,30	14,02	0,215	9,55	4,040	0,68	0,063	0,044	0,030

Tabelle 3. Chemische Analyse von Nephelinsyenit und Calumite (Zusammensetzung in %)

	Nephelinsyenit	Calumite
SiO ₂	56,4	33,00
Na ₂ O	7,7	0,45
K ₂ O	8,7	0,85
Al ₂ O ₃	23,7	15,00
CaO	1,4	45,00
Fe ₂ O ₃	0,105	0,20
MnO	—	0,30
TiO ₂	—	0,60
MgO	—	3,50
Sulfidschwefel	—	0,65

Siebanalyse siehe Bild 1

untersucht. Das Einschmelzverhalten der einzelnen Gemengesätze wurde nach einem Verfahren der Abteilung Glas- und Glashüttenkunde des Instituts für Gesteinshüttenkunde an der RWTH Aachen bestimmt. Die Durchführung der Schmelzen für jeweils 20 g Glas erfolgte in Tiegeln mit etwa 20 ml Fassungsvermögen. Dabei wurde das gesamte Gemenge in den kalten Tiegel gegeben und der Tiegel in eine passende Bohrung eines im Ofen auf Versuchstemperatur befindlichen feuerfesten Steines eingesetzt. Dieser Stein diente als Muffelung und sollte gewährleisten, daß alle Tiegel, die zu einem

Versuchsabschnitt gehörten, gleiche thermische Behandlung erfuhren (Bild 2).

Die Entnahme erfolgte in gleicher Reihenfolge wie das Einsetzen. Damit waren die Zeitunterschiede bei Versuchsbeginn durch entsprechende Handhabung bei Versuchsende ausgeglichen.

Die Tiegel wurden anschließend nach kurzer Abkühlung bei Raumtemperatur bis etwa 800 °C in einen auf 720 °C vorgeheizten Kühlofen gestellt und mit einer Geschwindigkeit von 10,5 K/min gekühlt. Die mechanische Entfernung der Tiegelwand erfolgte nach der Abkühlung. Daran schloß sich die Einbettung der Glaskörper in Kunstharz an. Zwei symmetrisch und parallel zur Tiegelachse geführte Schnitte ermöglichten die Heraustrennung von 5 mm dicken planparallelen Scheiben, die mit Immersionsflüssigkeit zwischen Deckgläsern eingebettet und optisch beurteilt wurden.

Als Vergleichsprobe diente das Gemenge 1, das zu einem Al₂O₃-Gehalt von 0,35 % im Glas führte und Tonerdehydrat als Tonerdeträger enthält. Folgende Schmelztemperaturen und Zeiten wurden erfaßt:

1350 °C – 1 h, 2 h, 3 h, 4 h;

1400 °C – 1 h, 2 h.

Die Bestimmung der Viskosität der verschiedenen Gläser wurde mit zwei Direktviskosimetern vorge-

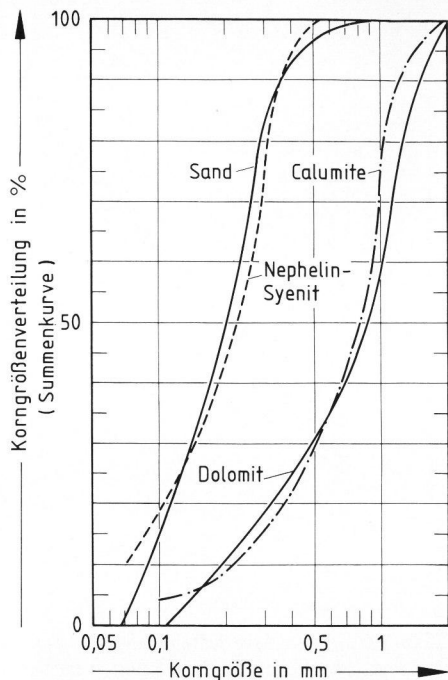


Bild 1. Kornverteilungsanalysen von Schmelzsand, Nephelinsyenit, Dolomit und Calumite.

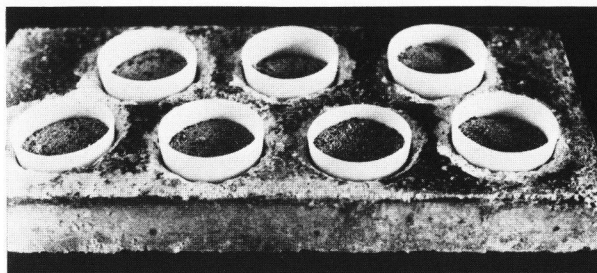


Bild 2. Ein als Muffelung dienender Feuerfeststein mit Gemengeprouben.

Tabelle 4. Temperaturverhalten von drei verschiedenen Tonerdeträgern

	Nephelinsyenit	Calumite	Tonerdehydrat
Sinterbeginn:	1280 °C	1410 °C	} in dem Meßbereich bis
Erweichungspunkt:	1310 °C	1420 °C	
Halbkugelpunkt:	1380 °C	1435 °C	} keine Veränderung der Probe auf
Fließpunkt:	1400 °C	1440 °C	

nommen. Da für die einzelnen erschmolzenen Gläser nur geringe Abweichungen im Temperatur-Viskositätsverhalten zu erwarten waren, wurden die Geräte mit dem Standardglas I der DGG standardisiert. Dieses Glas ist seiner Zusammensetzung nach ein Ziehglas und dient als Eichstandard¹⁾. Nach Standardisierung der Apparaturen wurden Viskositäts-Temperaturkurven gefunden, die innerhalb des Fehlerbereiches lagen. Der Gerätehersteller gibt einen maximalen Meßfehler von ± 3 % relativ der in dPa s gemessenen Viskosität an.

Um einen während der Viskositätsmessung eventuell auftretenden Verdampfungsverlust an Na₂O festzustellen, wurde nach der Bestimmung der Viskosität in jedem Glas der Na₂O-Gehalt mit Hilfe der Emissionsspektralanalyse ermittelt und mit dem errechneten Na₂O-Gehalt verglichen. Die Abweichungen lagen innerhalb der für das Standardglas gegebenen Fehlergrenze. Zur Bestimmung des Entglasungsbereiches wurde im Temperaturabstand von 25 K jeweils eine Glasprobe von etwa 50 mg Masse in einer trichterförmigen Halterung aus Platinfolie im Rohrofen 20 min getempert.

Die Auswertung erfolgte ausschließlich mikroskopisch, und zwar die Keimbildung durch Auszählen vorhandener Kristallkeime innerhalb einer bestimmten Fläche und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit durch Ausmessen der längsten Kristallnadeln mit einer Eichskala.

¹⁾ Es kann – zusammen mit einem Zertifikat der chemischen Analyse und des Temperatur-Viskositätsverhaltens – bezogen werden bei: Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Mendelssohnstr. 75-77, D-6000 Frankfurt (Main) 1.

2. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Auswertung der Ergebnisse, die mit dem Erhitzungsmikroskop erhalten wurden, ergab für das Temperaturverhalten der drei untersuchten Tonerdeträger die in Tabelle 4 zusammengestellten charakteristischen Punkte.

Das bei den hier beschriebenen Untersuchungen gefundene Sinterverhalten läßt sich an Hand der Phasendiagramme Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ (Nephelinsyenit) und CaO-Al₂O₃-SiO₂ (Calumite) erklären. Nach dem erstgenannten Diagramm ist für die Zusammensetzung des Nephelinsyenits, wie diese in der chemischen Zusammensetzung gefunden wurde, mit einem Schmelzpunkt von etwa 1400 °C zu rechnen. Calumite liegt gemäß der chemischen Analyse im Existenzbereich von Gehlenit 2 CaO-Al₂O₃-SiO₂. Dies wurde dadurch bestätigt, daß bei Entglasungsversuchen von Calumite röntgenografisch Gehlenit gefunden wurde. Trägt man die analytisch ermittelte chemische Zusammensetzung in das Phasendiagramm CaO-Al₂O₃-SiO₂ ein, so ergibt sich ein Punkt an der Phasengrenze von Gehlenit und Dicalciumsilicat mit einem Schmelzpunkt von etwa 1440 bis 1450 °C.

Die Kornverteilung des Nephelinsyenits ist weit- aus feiner als die des Calumites (Bild 1). Sie liegt sogar noch unterhalb der des Sandes. Damit weist dieser Rohstoff eine große reaktive Oberfläche auf, die wichtig für das Einschmelzverhalten ist. Die Kornverteilung des glasigen Calumites ist weitaus gröber und ordnet sich mehr in die Korngrößenverteilung der carbonatischen Rohstoffe wie Dolomit und Kalkstein ein.

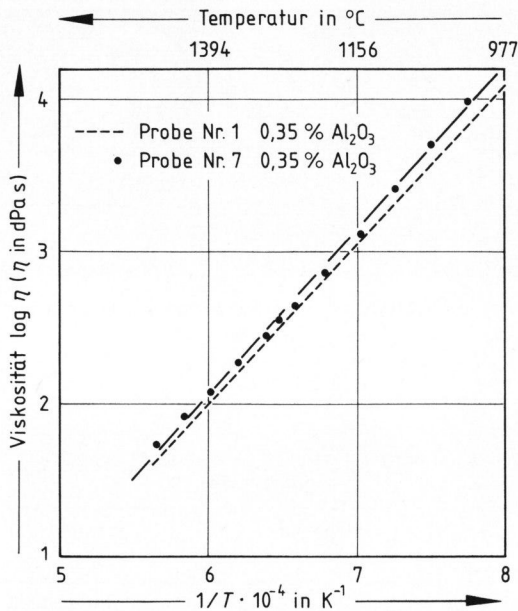


Bild 3. Viskositäts-Temperaturverhalten von Gläsern mit gleichem Aluminiumoxidgehalt bei unterschiedlichen Tonerdeträgern im Gemenge.

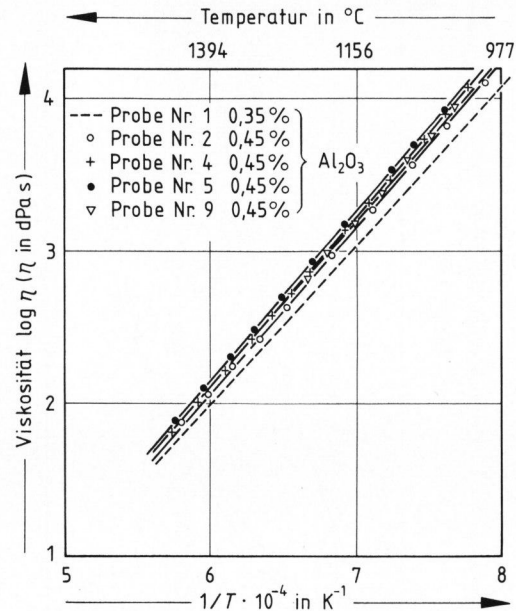


Bild 4. Viskositäts-Temperaturverhalten von Gläsern mit gleichem Aluminiumoxidgehalt (Proben Nr. 2, 4, 5 und 9) im Vergleich zu Probe Nr. 1 (0,35 % Al_2O_3) bei unterschiedlichen Tonerdeträgern im Gemenge.

Das Einschmelzverhalten der einzelnen Gemengesätze wurde, wie in Abschnitt 1. beschrieben, optisch untersucht. Bei 1350 °C Versuchstemperatur und 1 h Schmelzzeit zeigen die Proben Nr. 9, 10 und 11 das beste Einschmelzverhalten, wobei Probe Nr. 10 schon fast ganz geschmolzen ist. Besonders schlecht aufgeschmolzen ist die Probe Nr. 8. Hierbei handelt es sich um die Probe mit 0,7 % Al_2O_3 und dem Austausch von 1 % Na_2O gegen 1 % MgO . Bei 2 h Verweilzeit sind die Proben Nr. 10 und 11 völlig geschmolzen. Große unerschmolzene Flächen zeigen hier noch die Proben Nr. 6 und 8. Nach Ablauf von 3 h sind die Proben Nr. 7, 9, 10 und 11 (Tonerdeträger Calumite) vollständig geschmolzen und schon weitgehend blasenfrei. Alle übrigen Proben enthalten noch nicht aufgeschmolzene Gemengeanteile und Blasen. Nach 4 h haben die Proben Nr. 6 und 8 noch den höchsten Anteil an nicht aufgeschmolzenem Gemenge. Die Proben Nr. 7, 9, 10 und 11 sind vollständig geschmolzen und bis auf Probe Nr. 7 auch ganz blasenfrei. Die übrigen Proben enthalten nur noch geringe Reste von unaufgeschmolzenem Material, zeigen aber noch eine starke Blasenbildung.

Bei einer Versuchstemperatur von 1400 °C wurden aus praktischen Gründen die Gemengesätze Nr. 2 und 7 nicht mehr erschmolzen. Bei einer Versuchszeit von 1 h erkennt man wieder das sehr gute Einschmelzverhalten der Gemengesätze Nr. 10 und 11. Dagegen liegt in Probe Nr. 8 noch der größte Anteil an Gemenge unaufgeschmolzen vor. Nach 2 h sind fast alle Proben vollständig geschmolzen. Nur die Proben Nr. 1, 8 und 12 zeigen noch geringe Gemengerückstände. Eine zudem noch blasenfreie Schmelze ergeben nur die Proben Nr. 9, 10 und 11.

Die Versuchsergebnisse zeigen eindeutig ein verbessertes Einschmelzverhalten der Proben, die Calumite als Tonerdeträger enthalten, gegenüber denjenigen mit Nephelinsyenit und Tonerdehydrat. Obwohl reiner Nephelinsyenit etwa 40 K unterhalb der Schmelztemperatur von Hochofenschlacke schmilzt und auch eine weitaus feinere Kornverteilung gegenüber dieser aufweist, zeigen calumitehaltige Gemengesätze ein weitaus besseres Einschmelzverhalten.

Bei erhöhtem Al_2O_3 -Gehalt (Proben Nr. 10 und 11; 0,7 % Al_2O_3) erkennt man ebenfalls, daß das gute Einschmelzverhalten nicht beeinträchtigt wird. Die Proben, die als Tonerdeträger Nephelinsyenit enthalten, zeigen zu dem herkömmlichen Tonerdehydrat kaum ein abweichendes Verhalten. Lediglich Probe Nr. 8 mit 0,7 % Al_2O_3 und einem zusätzlichen Austausch von 1 % Na_2O gegen 1 % MgO hat bis auf den Versuch mit 2 h Verweilzeit bei 1400 °C ein wesentlich schlechteres Einschmelzverhalten als alle übrigen Proben. Sollte jedoch dennoch aus Kostengründen ein Austausch Na_2O gegen MgO angestrebt werden, so ist in jedem Fall Calumite als Tonerdeträger vorzuziehen.

Dies beweist das sehr gute Einschmelzverhalten der Probe Nr. 11. Mit berücksichtigt werden muß auch das sehr gute Läuterverhalten der Gemengesmelzen bei Verwendung von Calumite im Gegensatz zu Nephelinsyenit und Tonerdehydrat.

Das Viskositäts-Temperaturverhalten der erschmolzenen Gläser ist in den Bildern 3 bis 6 grafisch dargestellt. Die Bilder 3 bis 5 geben diesen Zusammenhang für Gläser mit jeweils gleichem Tonerdegehalt bei unterschiedlichen Tonerdeträgern in den

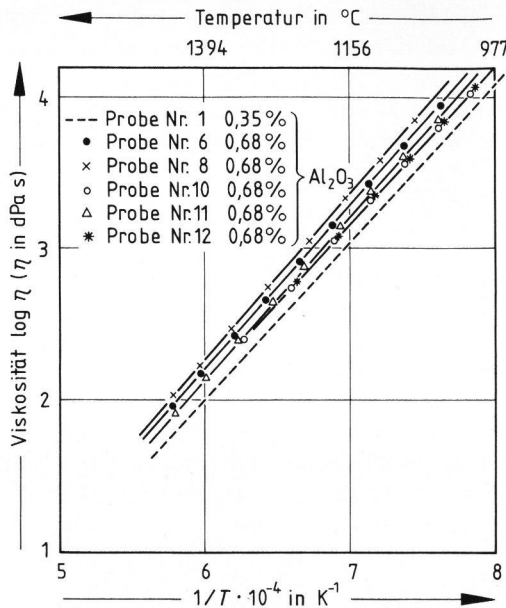


Bild 5. Viskositäts-Temperaturverhalten von Gläsern mit gleichem Aluminiumoxidgehalt (Proben Nr. 6, 8, 10, 11 und 12) im Vergleich zu Probe Nr. 1 (0,35 % Al_2O_3) bei unterschiedlichen Tonerdeträgern im Gemenge.

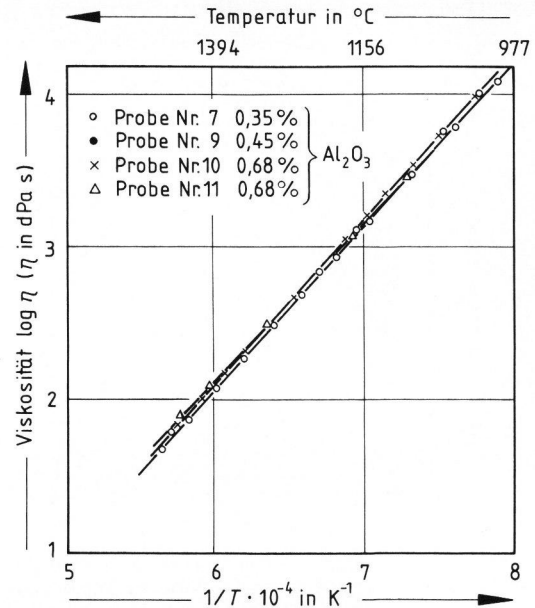


Bild 6. Viskositäts-Temperaturverhalten von Gläsern mit unterschiedlichen Aluminiumoxidgehalten und Calumite als Tonerdeträger in den Gemengesätzen.

Gemengesätzen an. In Bild 6 wird das Viskositäts-Temperaturverhalten für Gläser mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt bei stets gleichem Tonerdeträger (Calumite) aufgezeigt.

Wie aus Bild 3 zu ersehen ist, liegt bei einem Al_2O_3 -Gehalt von 0,35 % die Probe Nr. 7 über dem gesamten Temperaturbereich in der Viskosität höher als das Vergleichsglas (Probe Nr. 1). Die Temperaturdifferenz zu den einzelnen Viskositäten beträgt im unteren Viskositätsbereich etwa 15 und erhöht sich im oberen Viskositätsbereich auf etwa 18 K.

Bild 4 zeigt den Vergleich der Glasproben Nr. 2, 4, 5 und 9 (0,45 % Al_2O_3 -Gehalt) mit dem Glas der Probe Nr. 1 (0,35 % Al_2O_3 -Gehalt). Probe Nr. 5 weist die höchsten Viskositätswerte auf, da in diesem Glas nicht nur der Tonerdegehalt erhöht, sondern zusätzlich noch 1 % Na_2O gegen 1 % MgO ausgetauscht wurden. Der Vergleichsprobe Nr. 1 liegt in ihrem Viskositäts-Temperaturverhalten am nächsten die Glasprobe Nr. 2. Die mittlere Temperaturdifferenz für gleiche Viskositätswerte beträgt 20 K. Gegenüber der Probe Nr. 2 zeigen die Proben Nr. 4 und 9 geringfügig erhöhte Viskositäten. Die Unterschiede liegen aber im Fehlerbereich der Meßwerte. Die in Bild 5 aufgetragenen Viskositäts-Temperaturkurven für Gläser mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 0,7 % weisen untereinander höhere Viskositätsdifferenzen auf als die in Bild 4 vorgestellten Glasproben. Auffallend ist, daß die Viskositätskurven der Proben Nr. 10 (Calumite als Tonerdeträger) und 12 (Nephelinsyenit als Tonerdeträger) deckungsgleich sind. Die höchste Differenz weist die Glasprobe Nr. 8 auf. Dieses Glas wurde mit Nephelinsyenit als Tonerdeträger erschmolzen, und bei ihm wurde ein Austausch

von 1 % MgO gegen 1 % Na_2O vorgenommen. Bei einer Betrachtung der Viskositäts-Temperaturkurven in Bild 6 stellt man fest, daß trotz ansteigendem Tonerdegehalt und Austausch von 1 % Na_2O gegen 1 % MgO die Viskositätsunterschiede der einzelnen Proben innerhalb der Meßgenauigkeit liegen. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen Probe Nr. 7 (0,35 % Al_2O_3) und Probe Nr. 10 (0,7 % Al_2O_3) beträgt 8 K, und die zwischen Probe Nr. 7 und Probe Nr. 11 (Austausch von 1 % Na_2O gegen 1 % MgO bei 0,7 % Al_2O_3) maximal 12 K. Die hier verglichenen Glasproben wurden alle mit Calumite als Tonerdeträger erschmolzen. Aus dem Vergleich der Glasproben in Bild 6 erkennt man eindeutig, daß bei Einsatz von Calumite eine Erhöhung des Tonerdegehaltes von 0,35 auf 0,7 % Al_2O_3 bei einem zusätzlichen Austausch von 1 % Na_2O gegen 1 % MgO vorgenommen werden kann.

Die Viskositäts-Temperaturkurve der Glasprobe Nr. 8 zeigt dagegen, daß bei einem Austausch von Na_2O gegen MgO in Gegenwart von Nephelinsyenit als Tonerdeträger zur Erzielung vergleichbarer Viskositätsdaten wesentlich höhere Temperaturen aufgebracht werden müssen.

Bei Einsatz von Tonerdehydrat als Tonerdeträger in den Gemengesätzen ergeben sich stets für gleiche Temperaturen niedrigere Viskositätswerte als bei Einsatz von Nephelinsyenit und Calumite. Dieser Unterschied wird besonders deutlich, wenn die Gläser gleiche chemische Zusammensetzungen aufweisen. Diese Abweichung kann nur aus der Struktur der erschmolzenen Gläser erklärt werden.

Die Kristallisationsgeschwindigkeiten der für die Praxis relevanten Proben Nr. 1, 11 und 12 sind in

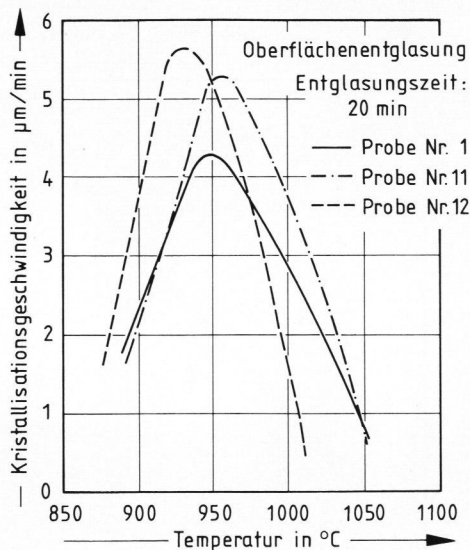


Bild 7. Kristallisationsgeschwindigkeit von drei Gläsern (Proben Nr. 1, 11 und 12) in Abhängigkeit von der Temperatur.

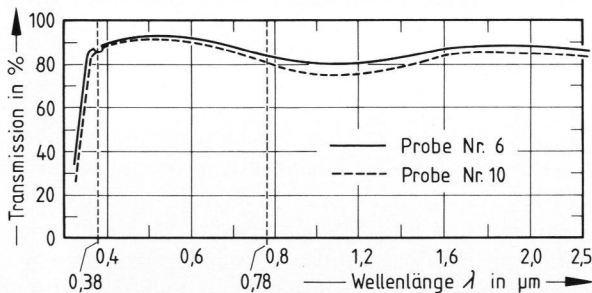


Bild 8. Transmissionskurven von zwei Gläsern (Proben Nr. 6 und 10), berechnet für eine Glasdicke von 6 mm.

Bild 7 angegeben. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten zeigen keine gravierenden Unterschiede. Die Keimbildungszahlen weisen jedoch wesentliche Unterschiede auf. Setzt man in einem Temperaturbereich von 875 bis 1000 °C die Keimbildung der Glasprobe Nr. 1 als Bezug gleich Eins, dann haben die Probe Nr. 12 (Nephelinsyenit als Tonerdeträger) die doppelte bis dreifache und Probe Nr. 11 (Calumite als Tonerdeträger bei einer Alkalioxidreduzierung) die fünffache Keimbildungszahl. Die Ursache für das starke Keimbildungsverhalten der Glasprobe Nr. 11 wurde experimentell nicht weiter untersucht. Vielleicht lassen sich die Ergebnisse mit den von Seifert [5] erhaltenen Resultaten an erdalkalioxidhaltigen Silicatschmelzen erklären.

Bild 8 gibt an Schichtdicken von 6 mm als Beispiel die Transmissionen zweier Gläser, die mit Nephelinsyenit und Calumite erschmolzen wurden. Auf Grund der relativ hohen Anteile an FeO und sulfidischem Schwefel im Calumite ist mit einer Verschiebung der Transmission im IR-Bereich zu rechnen. Da aber die Tonerdeträger in geringen Mengen zugesetzt werden, macht sich diese Verschiebung erst bei einem Gesamttonerdegehalt von 0,7 %

aus Calumite bemerkbar, wenn man der Schmelze keine Oxidationsmittel zusetzt. Sie beträgt bei einem Glas von 6 mm Dicke im Absorptionsmaximum bei 1050 nm (Fe^{2+}) etwa 6,0 %. Diese Transmissionsdifferenz reduziert sich im sichtbaren Bereich auf 2 %.

3. Zusammenfassung

Bei einer Erhöhung des Al_2O_3 -Gehaltes in Flachgläsern von 0,3 auf 0,7 % ersetzt man aus wirtschaftlichen Gründen im Gemenge Tonerdehydrat durch Nephelinsyenit. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen jedoch, daß ein nephelinsyenithaltiges Gemenge gegenüber einem tonerdehydrathaltigen schmelztechnisch keine Vorteile bietet. Calumite dagegen beeinflusst das Einschmelzverhalten der untersuchten Gemengesätze günstig und das um so mehr, je höher der Anteil an Calumite im Gemenge ist.

Da Nephelinsyenit gegenüber Calumite die feinere Kornverteilung und damit die größere reaktive Oberfläche aufweist und auch gemäß der Sinterversuche eine geringere Schmelztemperatur zeigt, wäre eigentlich ein besseres Einschmelzverhalten der nephelinhaltigen Gemengeproben zu erwarten gewesen.

Das günstige Einschmelz- und Läuterverhalten der calumitehaltigen Gemengesätze ist auf den glasigen Zustand und den relativ hohen sulfidischen Schwefelanteil dieses Rohstoffes zurückzuführen. Da über 70 % der heutigen Gemengekosten durch den Anteil der Soda verursacht werden, wurde versucht, Natriumoxid in Glas zugunsten von Magnesiumoxid zu reduzieren. Wie die Untersuchungen zeigen, ist ein solcher Austausch in Gegenwart von Nephelinsyenit als Tonerdeträger im Gemenge nur durch die Anwendung höherer Schmelztemperaturen zu erreichen. In Gegenwart von Calumite aber läßt sich auf Grund des schmelzbeschleunigenden Einflusses dieses Rohstoffes der Austausch sehr gut durchführen. Die Praxis hat die Laborversuche bestätigt.

Die Viskositäts-Temperaturmessungen zeigen, daß sowohl im Schmelz- als auch im Formgebungsbereich die Schmelztemperaturen der mit Tonerdehydrat erschmolzenen Gläser maximal 20 K unterhalb denen von Gläsern liegen, die mit Calumite oder Nephelinsyenit erschmolzen wurden. Dabei sind bei gleicher chemischen Analyse die nephelinsyenit- und calumitehaltigen Schmelzen in ihrem Viskositäts-Temperaturverhalten innerhalb der Fehlergrenze gleich.

Alle Entglasungsversuche der Schmelze Nr. 11 (Tonerdeträger Calumite und Austausch von Na_2O gegen MgO) weisen gegenüber gleichartig zusammengesetzten Gläsern mit den Tonerdeträgern Nephelinsyenit oder Tonerdehydrat im Gemenge eine erhöhte Keimbildungszahl auf. Es ist anzunehmen, daß hier Calumite die Keimbildung verursacht. Eine

systematische Untersuchung der Keimbildungszahl als Funktion der Calumite-Konzentration im Gemenge wurde nicht durchgeführt.

Der Gesamteisengehalt von Calumite liegt höher als der des Nephelinsyenits. Dabei ist das Eisen(II)-Eisen(III)-Verhältnis sehr stark zugunsten des zweiwertigen Eisenions verschoben. Dies macht sich bei der Anwendung von der Menge Calumite,

die zu einem Al_2O_3 -Gehalt von 0,7 % im fertigen Glas führt, in der Transmission des Glases bemerkbar. Bei dem Vergleich der Transmission eines 6 mm dicken Glases zeigt das Glas mit Calumite als Tonerdeträger im Absorptionsmaximum bei 1050 nm einen Transmissionsverlust von 6 %. Die Durchführung des Schmelzprozesses dürfte das jedoch nicht negativ beeinflussen.

4. Literatur

- [1] Ehrich, W.: Energieeinsatz und Energienutzung in einer Floatglashütte. Glastechn. Ber. **52** (1979) S. 185–191.
- [2] Kröger, C.: Theoretischer Wärmebedarf der Glasschmelzprozesse. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 202–214.
- [3] Pugh, A. C. P.: A method of calculating the melting rate of glass batch and its use to predict effects of changes in the batch. Glastekn. T. **23** (1968) S. 95–104. [Ref. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 206.]
- [4] Norm DIN 51 730 (Juli 1976): Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens. Berlin: DIN 1976.
- [5] Seifert, F.: Struktur und Eigenschaften silikatischer Schmelzen als Faktoren der magmatischen Gesteinsbildung. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **86** (1982) S. 1001–1005.

83R1083