

Calumite®-Hochfenschlacke ist ein Glasrohstoff

Von William Simpson, Scunthorpe (England)

(Übersetzung des Vortrages vor dem Fachausschuß III der DGG am 26. Oktober 1983 in Würzburg)

(Mitteilung aus der Appleby Calumite Ltd., Scunthorpe (England))

(Eingegangen am 27. Februar 1984)

Die Aufbereitung von Calumite, von der Auswahl der im Stahlwerk in bestimmten Zusammensetzungsgrenzen liegenden Hochfenschlacke ausgehend, die Vorzerkleinerung und die Mischung werden bis zur Qualitätskontrolle vor der Auslieferung nebst genauer Spezifikation für den Kunden beschrieben. Neben den verschiedenen Einsatzmöglichkeiten von Calumite für weißes und farbiges Hohlglas, Flachglas und Faserglas wird der günstige Einfluß des Zusatzes von Calumite und eines weiteren „Melite“

genannten Produktes auf die Stabilisierung der Braunglasmelze belegt und die hierzu vorgenommenen Gemengeänderungen erläutert. Sie führten zu Rohstoffeinsparungen, Reduzierung des Brennstoffverbrauchs bei herabgesetzten Schmelztemperaturen und verminderter SO₂-Emission der Schmelzwannen. Abschließend wird an Hand von Beispielen aus verschiedenen Teilen der Welt über Erfahrungen mit dem Einsatz von Calumite in der Verpackungsglas-, Flachglas- und Faserglasindustrie berichtet.

Calumite® – blast furnace slag is a glass batch material

The preparation of Calumite, beginning with the selection of blast furnace slag within specified composition limits in the steelworks, the crushing and blending up to quality control and the precise specifications before delivery are described. Besides the various possibilities of using Calumite for white flint and coloured container glass, flat glass and glass fibres, the use of another named

product 'Melite' to stabilize amber glass colour is considered and the appropriate batch changes discussed. This can lead to savings in raw materials, lower fuel consumption at lower melting temperatures and decreased SO₂ emission from the furnace. Lastly some examples of experience with the use of Calumite are reported for containers, flat glass and glass fibres in different parts of the world.

Une matière première pour le verre : la Calumite®, laitier de haut fourneau

On décrit le traitement de la Calumite en partant de la sélection des laitiers de haut fourneau que l'on trouve dans les aciéries dans des limites de composition bien déterminées, puis le prébroyage et enfin le malaxage jusqu'au contrôle de qualité qui précède la distribution, avec spécification exacte pour le client. En plus des différentes possibilités d'emploi de la Calumite pour le verre creux blanc et coloré, le verre plat et les fibres de verre, on établit l'influence favorable de l'addition de Calumite et d'un autre produit appelé „Melite“ sur la stabilisation de la fonte de verre

ambre et on explique les modifications de composition faites à cet effet. Elles ont permis d'économiser des matières premières, de réduire la consommation de combustible – les températures de fusion étant moins élevées – et les émissions de SO₂ produites par les fours de fusion. En conclusion, on relate à partir d'exemples pris dans différentes parties du monde, des expériences où l'on utilise la Calumite dans l'industrie du verre d'emballage, du verre plat et des fibres de verre.

Calumite¹⁾ ist – wie in [1] beschrieben – eine aufbereitete, technisch kontrollierte Hochfenschlacke, die die Hauptbestandteile für die Glasherstellung enthält. Als Zusatz im Gemenge bewirkt es eine Verbesserung des Gemengeeinschmelzvorganges [2]. Aus diesem Grund enthalten z. B. auch die Standard-Gemengesätze für Verpackungsglas, die bei der British Glass Industry Research Association bei der Prüfung neuer Rohstoffe zum Vergleich herangezogen werden, alle Calumite.

Um Calumite zu produzieren und ein zufriedenstellendes Endprodukt zu gewährleisten, ist die Aufbereitung der Hochfenschlacke zu einem Glasrohstoff in drei Hauptbereiche gegliedert: die Überprüfung der Rohmaterialqualität, die Verarbeitung des Rohmaterials zu einem Produkt mit gleichförmiger

Zusammensetzung sowie die Qualitätskontrolle und Auslieferung. Das Prinzip, ausgewählte Rohmaterialien zu einem gleichmäßigen Glasrohstoff aufzuarbeiten, gilt für alle Anlagen der Calumite-Produktion; die Rohmaterialverarbeitung und die Qualitätssicherung, die hier beschrieben werden sollen, unterscheiden sich aber in einigen Details von dem Verfahren, das bei der neu in Betrieb genommenen Anlage in Luxemburg praktiziert wird. Die Belieferung mit Calumite erfolgt sowohl aus eigenen Anlagen der Calumite Company (USA) und der Appleby Calumite Ltd. (England) als auch aus Anlagen von Lizenznehmern der Calumite International Ltd. in Europa und Japan und ist praktisch weltweit möglich.

1. Herstellungsverfahren

Die wichtigste Grundlage des Verfahrens (Bild 1) ist, daß die Rohstoffe bekannt sind, die im Hochofen verarbeitet werden. Die drei Rohstoffgruppen, die

¹⁾ Calumite®: Zur drucktechnischen Vereinfachung wird das eingetragene Warenzeichen® im Veröffentlichungstext nicht ausgedruckt.

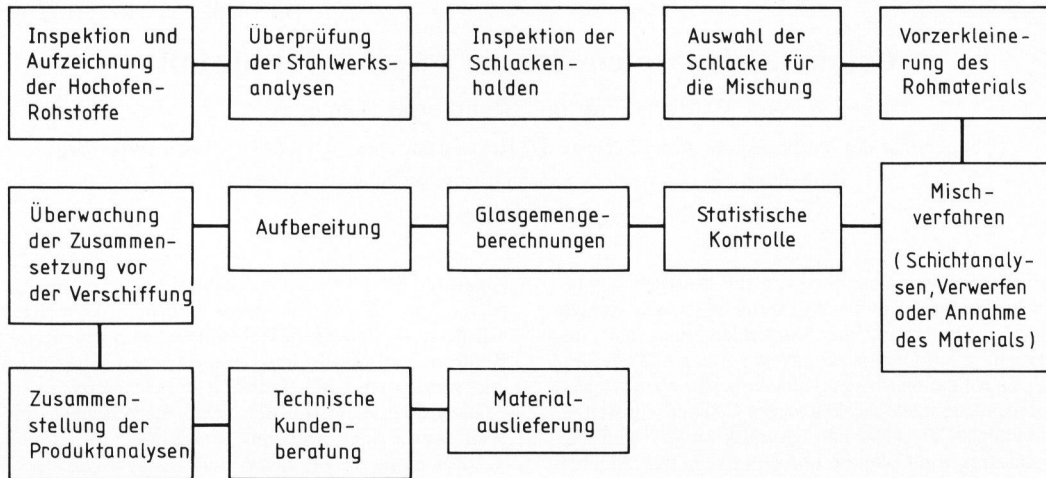
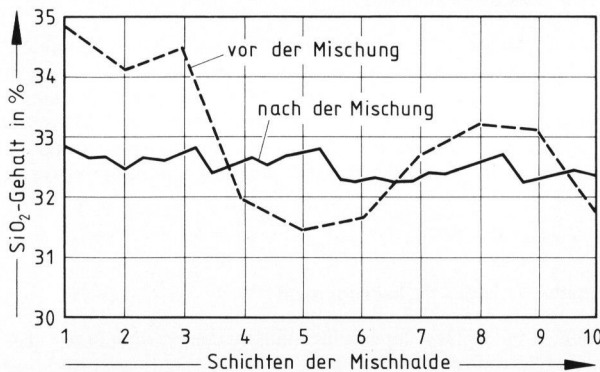


Bild 1. Schematische Darstellung des Verfahrens zur Aufbereitung von Hochofenschlacke zu Calumite.

Bild 2. Schwankungen des SiO₂-Gehaltes innerhalb einer Mischhalde vor und nach der Mischung der aufbereiteten Hochofenschlacke.

zur Herstellung von Roheisen eingesetzt werden, sind:

a) Eisenerz, das gelegentlich noch aus inländischen Vorkommen stammt. In der Regel werden aber hochwertigere Erze importiert, um den Wirkungsgrad des Hochofens zu verbessern. Das Eisenerz kann in Form von Pellets in den Hochofen eingebracht werden.

b) Kalkstein, der als Flußmittel verwendet wird; gelegentlich wird Dolomit zugesetzt, um einen bestimmten Magnesiumgehalt einzuhalten.

c) Koks, der für die notwendige Reduktion des Eisenerzes im Ofen zugesetzt wird.

Die Schlacke sammelt sich während des Reduktionsprozesses über dem flüssigen Roheisen. Roheisen und Schlacke werden periodisch abgestochen und der weiteren Verarbeitung zugeführt.

Die schmelzflüssige Schlacke kann nach vier verschiedenen Verfahren, je nach Verwendungszweck, aufbereitet werden. Die einfachste Methode besteht darin, sie in Schlackenruben zu gießen und an der Luft erstarren zu lassen. Diese Schlacke ist im wesentlichen kristallin. Bei Einbringen kleiner Men-

gen Wasser entsteht eine geschäumte oder expandierte Schlacke mit geringem Raumgewicht, die eine Mischung aus Glas und Kristallphase darstellt. Die beiden anderen Schlackentypen werden durch Pelletierung oder Granulation hergestellt, wobei die Schlacke schlagartig abgekühlt wird. Schlacke, die nach diesen Methoden hergestellt wird, enthält einen Glasphasenanteil von mehr als 90, oft auch mehr als 95 %. In den letzten Jahren wurden diese Schlacken mit dem höheren Glasphasengehalt für die Produktion von Calumite in Europa verwendet. In der Schlacke enthalten sind CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ und Schwefelverbindungen.

Wichtig sind nun die Angaben des Eisenhüttenwerks über die Möller- und die voraussichtliche Schlacken-zusammensetzung. Die regelmäßigen Schlackenanalysen ermöglichen es schließlich, den täglichen Schlackenbezug selektiv zu steuern. Diese Selektion der geeigneten Schlacken ist für die Qualität des Calumite-Rohstoffs entscheidend. Weiter ist bei der Calumite-Herstellung eine regelmäßige Inspektion der Schlackenruben erforderlich. An die Schlackenauswahl schließt sich die Vorzerkleinerung des Rohmaterials auf die für die Calumite-Herstellung optimale Körnung an. An dieser Stelle können unerwünschte Bestandteile ausgeschieden werden. Der nächste Verfahrensschritt ist der wichtige Mischvorgang, der die Anlieferung des Rohmaterials zur Mischhalde, seine Aufhaltung, die Probennahme und vollständige chemische Analyse umfaßt. Es folgt die statistische Kontrolle und damit die Voraussage der Durchschnittsanalyse einer bestimmten Mischhalde.

Bild 2 zeigt den SiO₂-Gehalt der verschiedenen Schichten einer Mischhalde und die Analyse des an die Kunden ausgelieferten Endproduktes. Im Vergleich ist hier die Abschwächung anfangs noch vorhandener Analysenunterschiede zu erkennen. Ähnliche Resultate ergeben sich auch für die übrigen Hauptkomponenten.



Bild 3. Schichtweiser Aufbau einer Mischhalde, die im unteren Teil schon eine recht gute Vermischung des Calumite-Rohstoffs erkennen läßt.

Bild 3 zeigt eine Mischhalde während des Mischvorgangs. Es ist zu erkennen, wie weit die Vermischung bereits erfolgt ist. Kontinuität der Rohstoffversorgung und Gleichmäßigkeit in der Zusammensetzung des Produkts werden dadurch gewährleistet, daß ständig mehrere Tausend Tonnen Rohmaterial auf Lager liegen.

Das vermischte Rohmaterial wird dann in die Aufbereitungsanlage befördert, wo es getrocknet, zerkleinert und magnetisch behandelt wird. Anschließend folgen die Qualitätskontrolle und danach ein Vergleich der tatsächlichen Ergebnisse mit den Voraussagen und den Sollspezifikationen des Produkts.

Bei zu hohem Fluorgehalt von Calumite wird sein Einsatz durch die in der Bundesrepublik Deutschland gültigen Grenzwerte eingeschränkt. Auch hier stehen verschiedene Sorten zur Verfügung, die sich im Fluorgehalt stark unterscheiden. Z. B. kann der Fluorgehalt des aus Luxemburg stammenden Materials 0,2 bis 0,3 % erreichen, während das aus England stammende Material um etwa eine Größenordnung niedrigere Werte aufweist. Restbestandteile von feuerfestem Material aus den Hochöfen werden bereits bei der Schlackenaufbereitung ausgeschieden. Außerdem wird das Material sehr feinkörnig aufbereitet, so daß sich Rückstände des Feuerfestmaterials mit dem Gemenge beim Schmelzen auflösen.

Aus der schematischen Darstellung des Aufbereitungsverfahrens (Bild 1) ist zu entnehmen, daß für den Rohstoffabnehmer notwendige Gemengeänderungen berechnet werden, falls sich eine neue Mischhalde in der Zusammensetzung wesentlich von ihrer Vorgängerin unterscheidet. Diese technische Kundenberatung ist eine besondere Hilfe und geht der Produktauslieferung unmittelbar voraus.

Tabelle 1. Glasgemengesätze mit verschiedenen Anteilen an Calumite

	Gemengezusammensetzung in kg		
	1	2	3
Sand	2 000	2 000	2 000
Soda	692	696	699
Kalk	555	509	463
Feldspat	236	193	151
Calumite	—	50	100
Sulfat	18,3	16	16
<u>aus dem Gemengesatz errechnete Glaszusammensetzung in %</u>			
SiO ₂	72,82	72,81	72,80
Al ₂ O ₃	1,76	1,76	1,75
Fe ₂ O ₃	0,039	0,041	0,043
CaO	10,30	10,06	9,83
MgO	0,19	0,43	0,68
Alkali	14,68	14,68	14,68
SO ₃	0,20	0,20	0,20
TiO ₂	—	0,01	0,02

Der bisher gegebene Überblick legt einige der Gründe dafür dar, daß Calumite ein anerkannter Glasrohstoff ist und warum es jeder Schlacke, die unbehandelt angeliefert wird, überlegen ist. Für den Bau einer Anlage zur Herstellung eines derart gleichmäßigen Produktes sind Investitionen in Höhe von mehr als 4 Mio. DM erforderlich.

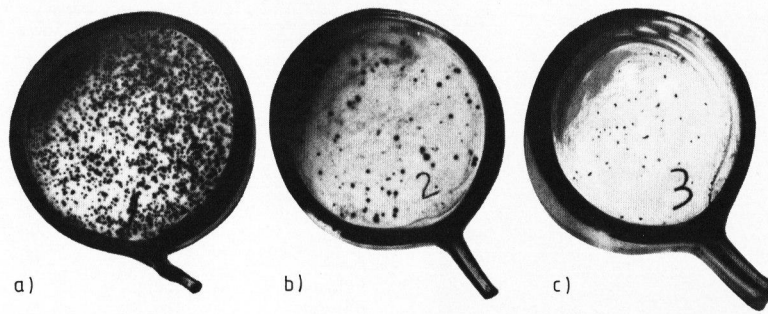
2. Vorteile des Calumite-Zusatzes im Glasgemenge

In Tabelle 1 sind drei Gemengezusammensetzungen aufgeführt, die steigende Mengen Calumite enthalten. In diesen und den meisten hier beschriebenen Gemengesätzen beziehen sich die Gewichte immer auf 2000 Einheiten Sand. Das liegt daran, daß die amerikanische „short ton“ 2000 „pounds“ enthält und sich dementsprechend alle von der Calumite Company berechneten Redox-Faktoren [3] auf 2000 Einheiten Sand beziehen. Die Zugabemenge Calumite wird oft als Prozentsatz genannt, z. B. 100 kg Calumite auf 2000 kg Sand = 5 %.

Aus den Bildern 4a bis c geht hervor, daß wesentliche Verbesserungen bei der Läuterung von Glasschmelzen mit Calumite im Vergleich zu einem Gemenge ohne Calumite erzielt wurden. Die Gispennzahlen betragen bei

0 % Calumite-Zusatz:	160,
2,5 % Calumite-Zusatz:	4,
5,0 % Calumite-Zusatz:	1.

Die Läuterung ist jedoch nicht der einzige Grund, weshalb Calumite zugegeben wird. Auch das Einschmelzverhalten wird wesentlich verbessert; so wurde festgestellt, daß 6 % Calumite in einer Weißglaschmelze eine optimale Zugabemenge darstellen. Man muß darauf hinweisen, daß eine calumitehaltige



Bilder 4a bis c Einfluß unterschiedlicher Calumite-Gehalte im Gemenge auf die Anzahl von Gispen im Glas unter sonst gleichen Bedingungen; a) 0 %, b) 2,5 %, c) 5 %.

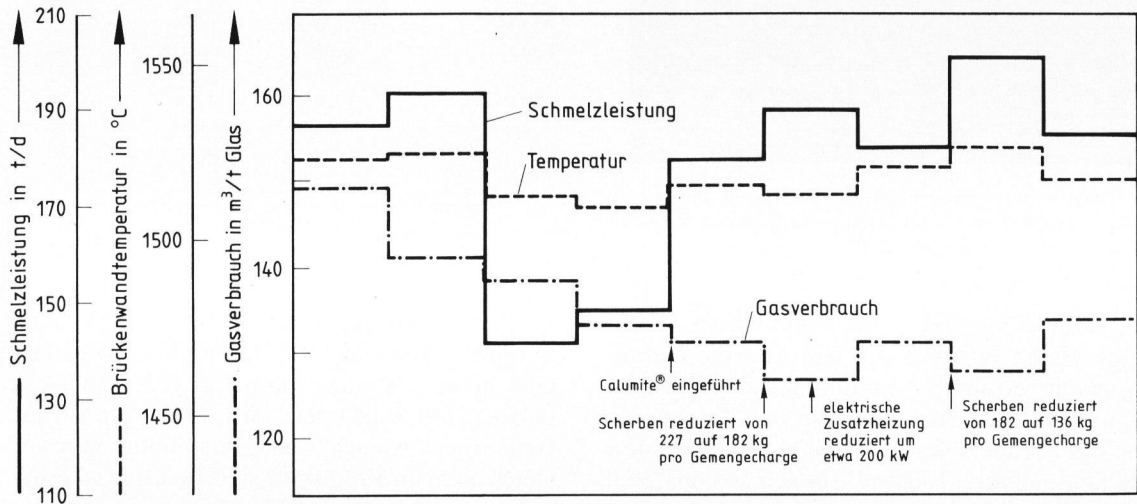


Bild 5. Veränderung der Schmelzleistung, der Temperatur und des Brennstoffverbrauchs bei Calumite-Zusatz zu einem Braunglasgemenge.

Tabelle 2. Typische Braunglasgemengesätze

	Zusammensetzung in kg	
	A	B
Sand	2 000	2 000
Soda	715	727
Kalkstein	338	215
Feldspat	200	—
Calumite	—	239
Calciumsulfat	18	10
Pyrit	4,27	—
Eisenoxid	3,96	6,10
Kohle	3,50	1,00
aus dem Gemengesatz errechnete Glaszusammensetzung in %		
SiO ₂	71,95	71,91
Al ₂ O ₃	1,38	1,37
Fe ₂ O ₃	0,251	0,251
CaO	6,93	7,10
MgO	4,66	4,50
Alkali	14,74	14,73
S=	0,069	0,074
TiO ₂	0,02	0,06
MnO	—	0,01
errechnete SO ₂ -Emission in kg/t Glas	2,64	1,97

Weißglasschmelze besser geläutert ist als eine mit Kohle und Sulfat geläuterte – welches zweifellos ein bewährtes Läutersystem ist. Dabei muß man sich aber darüber im klaren sein, daß Kohle und Sulfat keinen Vorteil im Schmelzprozeß bringen. Dank der Wirksamkeit von Calumite im Schmelzbereich der Wanne wird das Glas besser durchmischt, und dies ergibt ein homogeneres Endprodukt, was von ganz besonderer Bedeutung für leichteres, d. h. dünnwandiges, Verpackungsglas ist.

Verbesserte Schmelze und Läuterung erlauben es, die Wannentemperatur zu senken, Brennstoff zu sparen, die Lebensdauer der Feuerfestauskleidung zu verlängern, die Gemengeverstaubung in die Regeneratorkammern zu verringern und Kostensenkungen zu erzielen, die nicht immer leicht zu quantifizieren sind, aber gewöhnlich weit über den eventuell anfallenden Mehrkosten für ein calumitehaltiges Gemenge liegen.

Tabelle 2 zeigt zwei typische Braunglasgemenge mit und ohne Calumite. Bild 5 läßt die Änderungen beim Einschmelzen des Gemenges durch die Einführung von Calumite in das Braunglasgemenge erkennen; die Brückenwandtemperatur und damit der Brennstoffverbrauch konnten deutlich reduziert werden.

In Tabelle 3 ist die typische Analyse von Melite zusammengestellt, das ein weiteres im Glaszustand vorliegendes Produkt ist, mit dem Eisen in Form eines Eisen-Alumosilicats in das Glas eingeführt wird. Es löst sich leicht und hat praktisch keine Auswirkung auf die Gemenge-Redoxzahl wie z. B. Eisenoxid oder Eisensulfid. In Tabelle 4 ist ein Standard-Braunglasgemenge angegeben, das durch Zusatz von Calumite bzw. Melite verändert wurde. Gemenge B zeigt die Einführung von Calumite an Stelle von Eisensulfid. Im Gemenge C wurde auch Eisenoxid ersetzt, und zwar durch Melite, um die Stabilität zu erhöhen. Das Gemenge D enthält schließlich eine geringere Menge an Kohle und kein Sulfat. Die Glasfarbe kann durch kleine Veränderungen in der Kohledosierung gesteuert werden. Wenn jedoch der Sand zu große Anteile organischer Verunreinigungen enthält oder die Fremdscherben nicht sauber sind, ist es möglich, daß trotz der Entfernung des gesamten Kohlenstoffs die Glasfarbe immer noch zu dunkel ist. Wenn dies der Fall ist, muß etwas Sulfat zugegeben werden. Es ist zu beachten, daß bei diesem Gemenge auch die SO₂-Emission und damit die Umweltbelastung verringert werden. Die Calumite-Menge wird also so eingestellt, daß die richtige Farbe, Läuterung und Stabilität gegen Reboil-Effekte in der Arbeitswanne erreicht werden.

Zusammenfassend sind folgende Vorteile bei der Verwendung von Calumite in Braunglasgemenge zu nennen:

- a) Rohstoffeinsparungen,
- b) Brennstoffersparnisse,
- c) reduzierte Ofenraumtemperaturen und
- d) reduzierte Emissionsbelastung.

Ähnlich günstig wirkt sich ein Calumite-Einsatz in Weiß- und Grünglas aus. Die Farbe kann über die von der Calumite Company angegebenen Redoxfaktoren kontrolliert werden, die für die meisten regelmäßig verwendeten Rohstoffe bestimmt wurden. Die Faktoren sind sehr hilfreich für die Voraussage eines Farbtons oder bei einem Farbwechsel.

Vor einiger Zeit wurden z. B. einige Vorschläge für einen Farbwechsel von Weiß- auf Braunglas ausgearbeitet und Laborschmelzen auf der Basis dieser Vorschläge durchgeführt. Zunächst wurde der Calumite-Gehalt im Weißhohlglasgemenge auf 10 % erhöht und anschließend schrittweise die entsprechenden Gemengebestandteile ausgetauscht. Ein Vergleich der Laborschmelzen mit Flaschen aus der Übergangsperiode zeigte, daß der Farbwechsel programmgemäß verlief und sich die vorausgesagte Farbe einstellte. Bereits am folgenden Tag konnten gute Braunglasflaschen produziert werden.

Für Braunglas werden – je nach Redoxwert des verwendeten Calumites – Zugabemengen zwischen 8 und 15 %, bezogen auf die Sandmenge, vorgeschlagen. Bei Weißglas wird ein Calumite-Zusatz von 6 % für optimal gehalten, wobei sich die genannten

Tabelle 3. Typische Analyse von Melite-40

chemische Zusammensetzung in %	
SiO ₂	39,22
Al ₂ O ₃	24,30
Fe ₂ O ₃	26,30
CaO	2,39
MgO	5,49
Alkali	2,08
SO ₃	0,13
C	0,09
	100,00

Tabelle 4. Änderungen eines Standard-Braunglasgemengesatzes

	Zusammensetzung in kg			
	A (Standard-Gemenge)	B	C	D
Sand	2 000	2 000	2 000	2 000
Soda	715	727	726	726
Kalk	338	215	229	232
Feldspat	200	–	–	–
Calumite	–	239	207	207
Calciumsulfat	18	10	8	–
Pyrit	4,27	–	–	–
Eisenoxid	3,96	6,10	–	–
Melite-40	–	–	22	22
Kohle	3,50	1,00	1,50	0,50
aus dem Gemengesatz errechnete Glaszusammensetzung in %				
SiO ₂	71,95	71,91	71,92	71,92
Al ₂ O ₃	1,38	1,37	1,38	1,38
Fe ₂ O ₃	0,251	0,251	0,249	0,249
CaO	6,93	7,10	7,03	7,03
MgO	4,66	4,50	4,55	4,55
Alkali	14,74	14,73	14,74	14,74
S ⁼	0,069	0,074	0,065	0,065
TiO ₂	0,02	0,06	0,06	0,06
MnO	–	0,01	0,01	0,01
errechnete SO ₂ -Emission in kg/t Glas	2,64	1,97	1,57	0,48

Vorteile bereits ab 2 bis 3 % Calumite-Zusatz zeigen und weiter zunehmen, je mehr Calumite zugesetzt wird. Weißes Hohlglas wurde bereits mit einem Calumite-Gemengezusatz von 10 % hergestellt, inwieweit dies aber im Einzelfall möglich ist, hängt vom Verhältnis Fe²⁺/Fe³⁺ im Gemenge ab bzw. wieviel Fe²⁺ im Glas enthalten sein darf. Ein zu hoher Sulfatanteil im Gemenge kann sich negativ auswirken; die Sulfatzugabe muß daher für jeden Einzelfall gesondert festgelegt werden.

Bei Grünglas wird die Grenze für den Calumite-Zusatz durch den Tonerdegehalt des Glases bestimmt.

Auch in der Flachglasherstellung kann Calumite als alleiniger Tonerdeträger eingesetzt werden; empfohlen wird ein Zusatz von 6 %. Dies ermöglicht die vollständige Eliminierung von Kohlenstoff und die Verringerung des normalerweise hohen Sulfatgehaltes im Gemenge um 50 % oder mehr.

Auch bei der Glasfaserherstellung kann Calumite mit Erfolg eingesetzt werden. So wurde über einen Massengehalt von 15 bis 20 % Calumite in E-Glas nicht nur die Gesamtmenge an Al_2O_3 , sondern auch an CaO und MgO eingeführt. Da in E-Glas der Alkaligehalt 0,5 bis 1 % nicht überschreiten darf, muß das zusätzlich benötigte Sulfat als Anhydrit oder Gips zugegeben werden. Es wurde festgestellt, daß der Ersatz von Natriumsulfat durch Anhydrit mengenmäßig gut übereinstimmt, daß aber bis 25 % mehr Gips eingesetzt werden muß, um das gleiche Redoxniveau zu erreichen.

Der Einsatz von Calumite bei der Isolierglasfaserherstellung führte ebenfalls zu guten Ergebnissen. Hier liegen Angaben von Temperatursenkungen bis zu 60 K vor.

3. Mögliche Glasfehler durch Calumite

Die gelegentlich geäußerte Annahme, daß Calumite Steinchen im Glas hervorrufen kann, hat sich in der Praxis nicht bestätigt. Untersuchungen an Calumite, z. B. aus Luxemburg, zeigten, daß das Material immer in reiner Glasphase vorlag und z. B. Gehlenit als Entglasungsprodukt nicht auftritt. Dadurch unterscheidet sich das Material deutlich von dem in den USA anfallenden Material. Es trifft aber zu, daß Calumite andere Reaktionen in einer Glasschmelze bewirkt und daß Probleme auftreten können, wenn diese nicht richtig erkannt werden und die Betriebsweise der Wanne nicht darauf abgestellt wird. Z. B. arbeitet eine Wanne ohne Calumite bei niedriger Leistung mit relativ niedriger Temperatur; wenn die Wannenleistung plötzlich gesteigert wird, sinkt die Bodentemperatur rapide, und das Glas wird sehr gispig. Wenn man vorher weiß, daß die Leistung gesteigert werden soll, wird man die Wannentemperatur erhöhen, damit die plötzliche Absenkung der Bodentemperatur vermeiden und die Gispenzunahme verhindern.

In einer Wanne, in der calumitehaltiges Glas geschmolzen wird, führt eine höhere Schmelzleistung oder eine Verringerung der Bodentemperatur nicht unbedingt zu gispigem Glas. Dementsprechend wird die Wanne normalerweise bei niedrigeren Temperaturen gefahren, und Veränderungen im Durchsatz verursachen kaum Probleme. Es ist jedoch vorgekommen, daß die Wannentemperatur außerordentlich niedrig war, die Entnahmleistung erhöht wurde und trotzdem keine Zunahme der Gispens als Warnsignal dafür, daß die Temperatur im Gefahrenbereich lag, zu sehen war. Was dann tatsächlich passierte,

war, daß ungeschmolzenes Gemenge bis in die Arbeitswanne und bis ins fertige Glas gezogen wurde. Dies kann dadurch verhindert werden, daß die Wanne rund 20 K über der kritischen Temperatur gefahren wird. Diese Situation zeigte einen der Produktionsparameter der Wanne auf, nämlich die absolut niedrigste praktisch mögliche Wannentemperatur, die natürlich sehr viel niedriger ist als bei einem Gemenge ohne Calumite.

Calumite steht auch noch in anderer Weise unter dem Verdacht, daß es Steinchen im Glas verursachen würde. Es ist bekannt, daß Calumite das einzige Läutermittel ist, das auch schmelzverbessernd wirkt. Wenn Calumite eingeführt oder sein Gehalt erhöht wird, verstärkt sich auch die Schmelzaktivität. Stellt man, um die Schmelzleistung zu steigern, hohe Temperaturen über die ganze Wannenlänge ein, so wird ein Calumite enthaltendes Gemenge nicht nur extrem schnell schmelzen, sondern außerdem auf Grund der Strömung und Viskosität der Schmelze schneller in die Läuterwanne gelangen und nichtaufgelösten Sand hinterlassen, insbesondere wenn der Sand grobe Kornanteile enthält. Es ist bekannt, daß die Temperatur gesenkt werden kann, wenn Calumite verwendet wird, aber die Temperaturenniedrigung sollte zunächst nur über den ersten Brenner vorgenommen werden, so daß die Schmelzreaktion nicht zu schnell abläuft und damit diese Art Entmischung nicht auftreten kann. Sobald Quarzkörner durch zu schnelles Schmelzen in der geschilderten Weise isoliert werden, ist es schwierig, sie noch zu einem späteren Zeitpunkt aufzulösen. In dieser Situation verhält sich Calumite zwar wie erwartet, aber die möglichen Energieeinsparungen werden nicht erreicht.

Gelegentlich wird auch die Möglichkeit der Farbkontrolle bei Weißglas angezweifelt, wenn die Calumite-Menge erhöht wird. Sowohl im Laboratorium als auch in der Praxis wurden zahlreiche Gläser ohne und mit bis zu 10 % Calumite geschmolzen, ohne daß ein signifikanter Farbunterschied zu erkennen gewesen wäre. Es wurde aber darauf geachtet, daß bei diesen Gemengesätzen der gleiche Redoxwert oder der gleiche Gehalt an Fe^{2+} eingehalten wurde. Die Farbkontrolle ist also nicht ausschließlich eine Frage des Calumite-Zusatzes, sondern wird im wesentlichen vom Eisengehalt des Gemenges bestimmt. Bei kontrolliertem Oxidationszustand wird sich daher die Glasfarbe kaum wahrnehmbar ändern, wenn der Calumite-Zusatz von 2 auf 6 % erhöht wird. Für die Herstellung von Wirtschaftsglas reicht in der Regel ein Calumite-Zusatz von 2 bis 3 % aus, um durch den Einsatz von Calumite im Gemenge die genannten Vorteile beim Schmelzprozeß und gleichzeitig die gewünschte Glasfarbe zu erzielen. Im Gemenge der Verpackungsglas- oder Flachglasproduktion können 6 % Calumite und mehr akzeptiert werden.

4. Erfahrungen mit Calumite in der Praxis

Abschließend sollen an Hand einiger Beispiele aus der betrieblichen Praxis der Verpackungsglas- und Flachglasherstellung die Vorteile bei der Verwendung von Calumite aufgezeigt werden.

In England liegen für weißes Hohlglas Vergleichsdaten aus Produktionszeiträumen mit etwa gleicher Schmelzleistung vor:

a) Weißglasgemenge ohne Calumite: Schmelzleistung 150 t Glas/d, Gewölbtemperatur 1575 °C, Scherbeneinsatz 25 %, Gispensanzahl etwa 120/100 g Glas;

b) Weißglasgemenge mit 6 % Calumite: Schmelzleistung 148 t Glas/d, Gewölbtemperatur 1550 °C, Scherbeneinsatz 20 %, Glas praktisch ohne Gispens, Brennstoffeinsparung 5,2 % im Vergleich zu dem Gemenge ohne Calumite.

Bei einer Gewölbtemperatur von 1560 °C wurde für das gleiche, 6 % Calumite und 20 % Scherben enthaltende Gemenge eine Schmelzleistung von 168 t Glas/d erreicht (Steigerung der Schmelzleistung = 12 %). Das Glas war auch in diesem Fall praktisch frei von Gispens. Der Brennstoffverbrauch ging hier im Vergleich zum Gemenge ohne Calumite-Zusatz um 16,4 % zurück.

In einem anderen Fall wurde der Calumite-Zusatz im Weißglasgemenge von 2 auf 6 % erhöht. Bei gleicher Wannentemperatur stieg die Schmelzleistung um 9 %; die Brennstoffeinsparung wurde mit 10 % angegeben.

An Anlagen in den USA konnten erhebliche Energieeinsparungen und möglicherweise noch bedeutendere Verbesserungen in der Produktion erreicht werden. Eine Weißglaswanne mit einer Schmelzfläche von etwa 60 m² benötigte bei Zusatz von 3 % Calumite die maximale Gasmenge erst bei einer Schmelzleistung von 200, vorher schon bei 190 t Glas/d. Auf Kobalt zur Farbkontrolle konnte verzichtet werden. Die Produktion stieg von 90 auf 94,9 % und in einem anderen Fall von 87,3 auf 94,9 %. Gemittelt über zehn verschiedene Formen betrug die Leistungserhöhung 3,35 Flaschen/min.

Bei einer Braunglaswanne mit einer Schmelzfläche von etwa 65 m² und 10 % Calumite-Zusatz wurden sogar noch deutlichere Energieeinsparungen von 65 bis 98 m³ Gas/d erreicht. Eisensulfid wurde im Gemenge nicht mehr eingesetzt. Die Produktion erhöhte sich von 87,4 auf 92,8 % bzw. von 84,6 auf 88,8 % bei einer durchschnittlichen Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeit um \approx 2 Flaschen/min.

Verpackungsglasersteller in Indonesien, Malaysia und Thailand erzielten in gleichen Größenordnungen eine Verbesserung der Schmelzleistung und

der Glasqualität bei gleichzeitiger Brennstoffeinsparung. Die Calumite-Zusätze liegen dort je nach Anlage und Glasart zwischen 6 und 12 %.

In den USA wird z. Z. bei der Herstellung von Ziehglas 4 % Calumite zum Gemenge zugesetzt. Im Prinzip wäre man bereit, mehr Calumite einzusetzen, die verfügbare Sandqualität läßt dies aber nicht zu. Im Vergleich ergeben sich für ein Gemenge ohne Calumite eine Schmelzleistung von 145 bis 148 t Glas/d, eine Hotspot-Temperatur von 1600 °C und ein Energieverbrauch von 224 m³ Gas/t Glas sowie an elektrischer Zusatzheizung von 449 kW; dem stehen bei dem Gemenge mit 4 % Calumite eine Schmelzleistung von 162 t Glas/d und ein Energieverbrauch von 220 m³ Gas/t Glas sowie an elektrischer Zusatzheizung von 150 kW gegenüber. Nach einer Wannenreparatur konnte die Schmelzleistung auf 168 t Glas/d bei einem Brennstoffverbrauch von 209 m³ Gas/t Glas ohne elektrische Zusatzheizung gesteigert werden. Die Hotspot-Temperatur ging auf 1560 °C zurück. Bei gleicher normaler Glasqualität in bezug auf Gasblasen und Anzahl der Gispens wurde durch den Einsatz von Calumite eine Durchsatzsteigerung erzielt. Da das Gemenge weniger Natriumsulfat enthält, verminderte sich auch die Emission.

Auch bei der Herstellung von Floatglas ist in den USA der Einsatz von Calumite in naher Zukunft zu erwarten. Das Ergebnis mit Versuchsschmelzen besagt, daß bei Einsatz von Calumite das Floatglas weniger Steinchen enthält und die Läuterung günstiger verläuft als mit Natriumsulfat.

In Japan wird bei der Floatglasproduktion bereits Calumite eingesetzt. Bei einem Calumite-Zusatz von 4 bis 5 % werden Energieeinsparungen von etwa 4 % erreicht. Es tritt keine Schlierenbildung auf; die Anzahl der Gispens hat sich reduziert. Positiv wirkt sich weiter aus, daß dem Gemenge weniger Sulfat zugesetzt werden muß. Bei der Herstellung von Ziehglas verringerte sich die Gispensanzahl durch den Zusatz von 4 % Calumite deutlich. Natriumsulfat konnte man im Gemenge um über 40 % reduzieren, ein Einsatz von Kohle war nicht mehr erforderlich.

Positive Erfahrungen liegen auch bei einer Flachglashütte in Singapur vor. Hier werden 5,5 % Calumite dem Gemenge zugesetzt. Interessant ist der Vergleich der vor und hinter der Blasdüsenreihe gemessenen Bodentemperaturen. Beim Einschmelzen von Glasgemenge ohne Calumite liegt die Temperatur vor der Blasdüsenreihe bei 1080 bis 1100 °C und hinter der Blasdüsenreihe bei 1140 bis 1150 °C; bei Einsatz von Calumite wurden vor der Blasdüsenreihe 1310 bis 1320 °C und hinter der Blasdüsenreihe 1340 bis 1350 °C gemessen.

5. Literatur

- [1] Myers, D. D.; Simpson, W. und Weiss, R.: Calumite® – Ein außergewöhnlicher Glasrohstoff. *Glastech. Ber.* **50** (1977) S. 81–88.
- [2] Simpson, W.: Calumite® slag as a glassmaking raw material for the increase of furnace productivity. *Glass Technol.* **17** (1976) S. 35–40. [Ref. *Glastech. Ber.* **50** (1977) 77R0184.]
- [3] Simpson, W. und Myers, D. D.: The redox number concept and its use by the glass technologist. *Glass Technol.* **19** (1978) S. 82–85. [Ref. *Glastech. Ber.* **52** (1979) 79R0282.] 84R0444