

Originalarbeiten

Glastechn. Ber. 50 (1977) Nr. 1, S. 1–4

DK 666.1.022.8:666.125-492:621.775.6.016.4:666.1.031.12:66.046.594

Verwendung von kompaktiertem Gemenge und kompaktiertem Filterstaub in der Glasindustrie

Von Ferdinand Sattler und Franz Gebhardt, Aachen

(Vortrag auf der 50. Glastechnischen Tagung am 19. Mai 1976 in Freiburg i. Br.)

(Mitteilung aus dem Zentrallabor der Vereinigte Glaswerke GmbH, Aachen)

(Eingegangen am 3. Juni 1976)

Durch Kompaktieren des bisher üblichen lockeren Schüttgemenges können die Staubentwicklung und die Entmischung des Gemenges verhindert und durch besseren Wärmeübergang Energiekosten eingespart werden. Es werden Rohdichten von bis zu 90% der spezifischen Gewichte der Gemengekomponenten erreicht, wobei ein Zusammenhalt allein durch die Van-der-Waals-Kräfte erzielt wird. Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß die Herstellungskosten geringer sind, Bindemittel und

eine Trocknung sich erübrigen und eine Feinkörnigkeit der Rohstoffe sogar erwünscht ist. Hier können also billigere feinkörnige Rohstoffe, die z. T. der Glasindustrie verlorengehen, sowie Filterstäube als vollwertige Rohstoffe in das Gemenge mit eingebracht werden. Eine Verringerung der Einschmelzzeit um 15%, bedingt durch besseren Wärmeübergang und Festkörperreaktion, sowie eine bessere Glas-homogenität sind erreichbar.

Use of compacted batch and compacted filter dust in the glass industry

Compaction of normal low density batch can retard batch segregation and dusting as well as save energy costs by better heat transfer. A bulk density up to 90% of that of the batch components themselves can be attained and the compact held together by van der Waals forces alone. The advantages of this process are that preparation costs are lower binders and

drying unnecessary and a fine grain size of the raw material desirable. Fine particle sizes not normally used in the glass industry at present, such as filter dust, can thus become valuable batch materials. A decrease in melting time, as much as 15%, better heat transfer and solid state reaction as well as more homogeneous glass can be achieved.

Utilisation de mélange et de poussière de filtration sous forme compactée dans l'industrie du verre

Le compactage du mélange en vrac, généralement peu compact en lui-même, peut empêcher le dégagement de poussières et la ségrégation. Améliorer la transmission de chaleur permet par ailleurs de réduire les coûts énergétiques. Il est possible d'obtenir des poids apparents pouvant atteindre 90% du poids spécifique réel du mélange, la cohésion étant assurée par les seules forces de van der Waals. Le procédé présente les avantages suivants: les coûts de fabrication sont

réduits, liant et séchage deviennent superflus et une granulométrie fine des matières premières est même souhaitable. Ceci permet donc d'introduire dans le mélange des matières de granulométrie fine et de bas prix qui jusqu'ici ne pouvaient être utilisées en verrerie, telles que les poussières de filtration. Une amélioration de la transmission de chaleur et des réactions à l'état solide permet de réduire de 15% le temps de fusion et d'obtenir une meilleure homogénéité du verre.

Nachdem durch die Einführung des Floatglasverfahrens bei der Formgebung des Glases bedeutende technische und ökonomische Fortschritte erzielt wurden, verlagert sich das Interesse der Glasindustrie verstärkt auf die wirtschaftlichen Probleme der Glasschmelze, die sich im Prinzip seit der Einführung des regenerativgefeuerten Ofens von Werner von Siemens im Jahr 1856 nicht geändert hat. Das Ziel ist, eine höhere spezifische Schmelzleistung bei geringerem Energieverbrauch zu erreichen. Neben der Wannenkonstruktion, die laufend verbessert wird, bis hin zu Vorschlägen vollkommen neuer Schmelzaggregate versucht man, vor allem bei der Einlage des Gemenges, durch Pelletieren, Brikettieren und Kompaktieren, den Wärmeübergang im Gemenge zu verbessern und damit das Abschmelzen zu beschleunigen. Weiter möchte man die Ofenabgase ausnutzen und ein Präsilicat herstellen, um einen Teil der Wannearbeit vorwegzunehmen. Mit diesen Maßnahmen kann man gleichzeitig ein Verstauben und Entmischen des Gemenges verhindern. Das Verstauben wie auch die Entmischung von Gemenge sind bekanntlich alte Sorgen der Hüttenleute. Die Vorstellungen, das Gemenge einer chemischen und physikalischen Vorbehandlung zu unterwerfen, sind nicht neu [1]. Als Grundlage kann das amerikanische Patent von Nesbitt [2] dienen.

1. Energieeinsparung durch chemische Reaktionen im Schmelzbereich

Die Arbeiten von Kröger [3 und 4] (Tabelle 1) und später von Daniels [5] und Cable [6], die sich mit den chemischen Reaktionen der Glasbildung beschäftigen, zeigen, daß etwa 20% der in die Glaswanne eingebrachten Energie zum Ablauf dieser Reaktionen verbraucht werden, die restliche Wärmemenge dient zur Erwärmung des gebildeten Glases auf die Temperaturen, die zur Erzielung der homogenisierenden Strömungen und Diffusionsvorgänge erforderlich sind. Als Folge dieser Arbeiten versuchte man, solche Rohstoffe zur Schmelze einzusetzen, deren Enthalpiedifferenzen zwischen der

Tabelle 1. Minimaler Wärmebedarf in kcal/kg Glas für das Erschmelzen von Glasgemengen nach Kröger [3 und 4]

	Reaktionswärme	Gesamtwärmebedarf für die Erwärmung auf	
		1200 °C	1500 °C
Behälterglas	113	507	624
Flachglas	168	576	701
Borosilicat(Labor-)glas	98	436	537
Bleiglas (62 Gew.-% SiO ₂ , 19 Gew.-% PbO)	96	437	538

Raumtemperatur und den Schmelztemperaturen gering sind. Wie Tabelle 2 zeigt, entsprechen die Oxide und Hydroxide diesen Forderungen mehr als die Carbonate. Durch eigene großtechnische Versuche ergaben sich Energieeinsparungen im Schmelzbereich. Aber auf Grund der fehlenden gasförmigen Reaktionsprodukte in der Läuterzone der Wanne mußte die im Schmelzbereich eingesparte Energie hier zur Erzielung einer guten Läuterung wieder eingesetzt werden.

Zur Zeit ist Na_2O , das über das NaOH der Glasschmelze zugeführt wird, in Deutschland noch teurer als das Na_2O , das in Form von Soda eingebracht wird. Die Erwartungen, die an den Einsatz von NaOH im normalen Schüttgemenge geknüpft wurden, haben sich nicht erfüllt. Über den Einfluß der Hydroxide im Gemenge auf das Feuerfestmaterial der Regenerativkammern berichteten Gebhardt und Horn während des XV. Internationalen Feuerfest-Kolloquiums in Aachen [8].

2. Kompaktierungsverfahren

Die Schwierigkeiten während des Einlegens des Gemenges als loses Haufwerk und während des Abschmelzens unter Anwendung von Alkali- und/oder Erdalkalicarbonaten, Oxiden und Hydroxiden führten zu den Überlegungen, die Schmelzwanne mit einem hochverdichteten Gemenge zu beschicken [9]. Die hohe Verdichtung wird durch Kompaktierung erreicht, ein Verfahren, das für das Verdichten feinkörniger Materialien mit zwei Preßwalzen angewendet wird [10]. Dieser Vorschlag weist einige Vorzüge auf, die auch gleichzeitig eine Abgrenzung zu anderen Verfahren darstellen.

Tabelle 2. Minimaler Wärmebedarf in kcal/kg Glas für das Erschmelzen von Glasgemengen in Wannenöfen nach Pugh [7]

Gemengebestandteile	Gemenge-temp. in °C	Gesamtwärmebedarf für die Erwärmung auf	
		850 °C	1200 °C
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{CaCO}_3$	25	382	501
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{CaCO}_3$	330	314	433
$\text{Na}_2\text{CO}_2, \text{CaCO}_3$	630	227	346
$\text{NaOH}, \text{CaCO}_3$	25	301	420
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{CaO}$	25	280	400
$\text{NaOH}, \text{Ca}(\text{OH})_2$	25	263	382

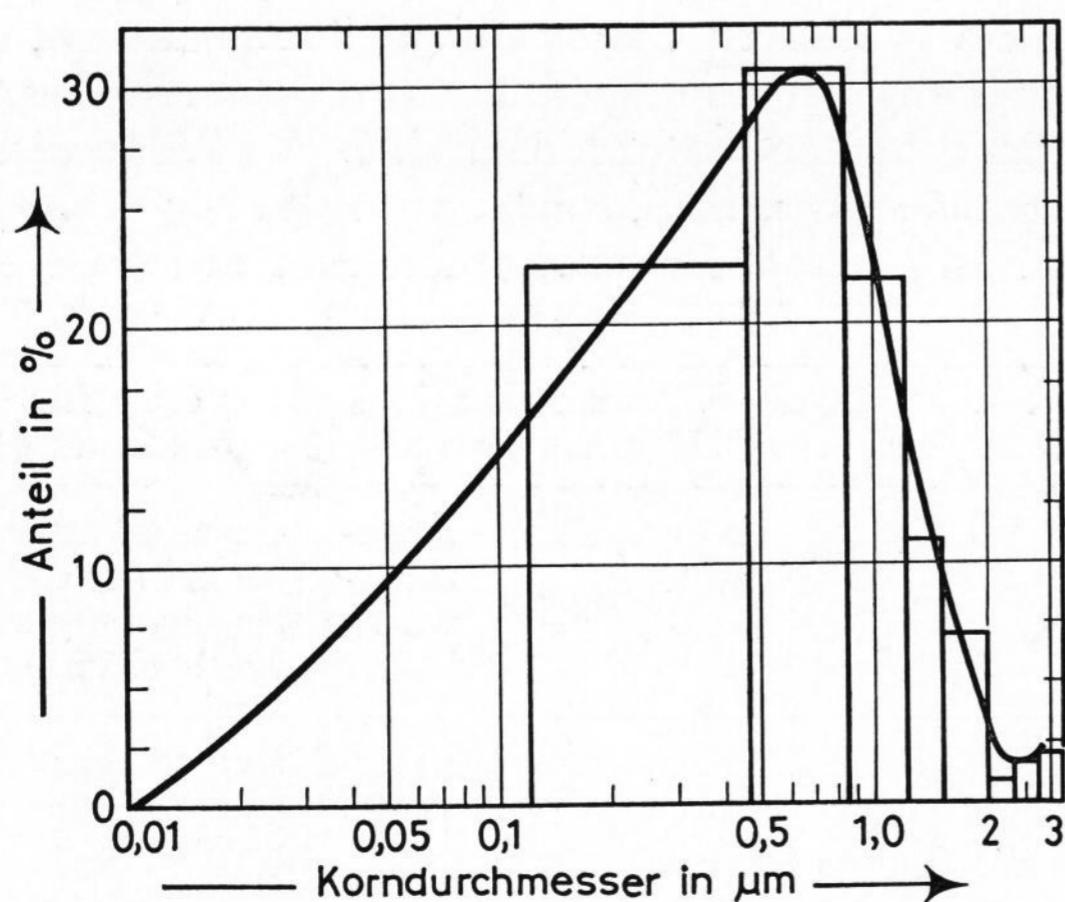


Bild 1. Kornverteilungen eines Filterstaubes, gewonnen aus den Abgasen eines Glasschmelzofens.

Alle zur Zeit bekannten Verfahren setzen Wasser vorzugsweise NaOH zu, um dann in einem späteren Arbeitsgang die grünen Pellets oder Briketts durch eine Trocknung zu verfestigen und zum Teil so hoch zu erhitzen, daß ein Präsilicat entsteht. Ein anderer Vorschlag möchte durch eine Carbonisierung der NaOH die verdichteten Körper verfestigen und diese damit transport- und lagerfähig machen. Bei dem Kompaktieren des Gemenges wird der Zusammenhalt zu sogenannten Preßfladen allein durch eine hohe Verdichtung erzielt, wobei der Zusammenhalt der Körner durch die Van-der-Waals-Kräfte erreicht wird. Ein Zusatz von Bindemittel jeder Art ist grundsätzlich nicht nötig, aber auch ein Zusatz bis 10% Wasser, allerdings abhängig von der Korngröße, ist möglich. Bei normalem Gemenge sind ohne weiteres Preßbrohdichten von 2,5 bis 2,6 g/cm^3 , das sind 90 bis 95% der errechneten spezifischen Gewichte von 2,7 g/cm^3 , zu erreichen gegenüber einer Schüttrohddichte von etwa 1,2 g/cm^3 bei normalem Schüttgemenge.

Die Versuche zeigten, daß diese Werte mit einem Kornaufbau des Gemenges von etwa 35% > 1 mm, 63% zwischen 1 und 0,1 mm und 1% < 0,1 mm erreichbar sind, wobei die Preßfladen immer noch hart genug waren. Natürlich führt ein Kompaktieren von Körnern mit einem Durchmesser von < 0,1 mm bei geringerem Preßdruck zu festeren Platten. Andere Verfahren gehen dagegen grundsätzlich von einem feinen Korn aus, das ein kostenaufwendiges Vermahlen, vor allem der natürlichen Rohstoffe, notwendig macht. So ist die angewendete Kompaktierung bezüglich der Korngröße sehr flexibel, denn sie erlaubt wiederum, auch Stäube der natürlichen Rohstoffe mit einzusetzen. Diese Stäube von < 0,1 mm, die mit 20 bis 30% bei der Vermahlung des Gesteins anfallen, gehen als guter Rohstoff der Glasindustrie zum Teil verloren, da man auf Grund der Verstaubung bei dem heute noch üblichen Schüttgemenge nur ungern sieht, daß die Wanne mit hohen Feinkornanteilen im Gemenge beschickt wird. Die Autoren sehen daher aus mehreren Gründen die Versorgung der Glasindustrie mit natürlichen Rohstoffen, entgegen offizieller Darstellung, langfristig als nicht gesichert an. Zumindest fehlt eine ökonomische Betrachtung, was zu einer Wettbewerbsverzerrung durch hohe Frachtkosten führen kann. Wenn im Extremfall für einen inländischen natürlichen Rohstoff der Frachtkostenanteil heute schon höher ist als der Preis ab Werk, der die Kosten für Abbau und Aufbereitung enthält, so weist dies auf eine bedenkliche Entwicklung hin. Dabei sind die Nachfolgekosten für die Allgemeinheit nicht eingerechnet. In kompaktierter Form können z. B. feinkörnige und damit billigere Soda und billigeres Sulfat eingesetzt werden. Sogar feinste Filterstäube, die aus den Abgasen von Glasschmelzwannen gewonnen werden, lassen sich, bedingt durch ihren hohen Anteil an Alkaliverbindungen, Boroxid usw., als Rohstoffe wieder einsetzen. Bild 1 zeigt die Kornverteilung eines solchen Staubes mit einer Rohdichte von 0,15 bis 0,25 kg/l . Wo und wie könnte man heute solche Filterstäube als Abfälle deponieren, noch dazu, wenn sie durch Arsen, Selen, Cadmium und andere Elementverbindungen toxisch sind? Der entstehende Kostenaufwand würde sich mit der Zeit immer mehr steigern.

Wichtig erscheinen weitere Gesichtspunkte, die sich aus der Plattenform des kompaktierten Gemenges mit

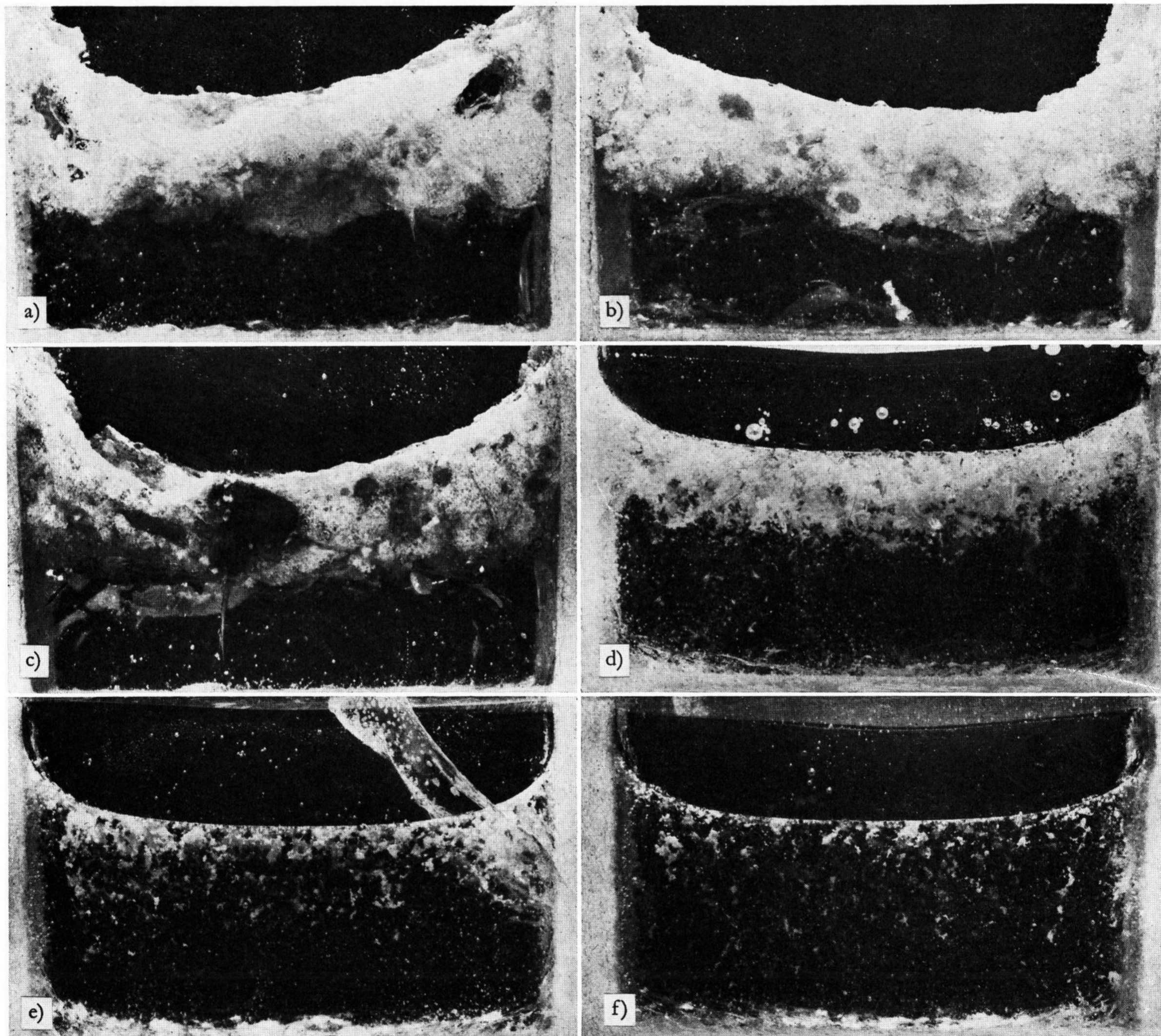
seiner hohen Rohdichte ergeben. Der Wärmeübergang sollte um so besser sein, je höher die Rohdichte ist. Die Plattenform mit bis zu 12 mm Dicke erlaubt einen guten beidseitigen Wärmeangriff und damit ein Aufschmelzen, das jedenfalls besser als bei Granulaten oder Pellets ist, die mehr oder weniger geschichtet, also mit Luft-einschlüssen, eingelegt werden. Ein Preßfladen schmilzt wie eine herkömmliche Motte im Ofen ab.

Je höher die Kornfeinheit in der verdichteten Gemengeplatte ist, um so besser können die verschiedenen Gemengepartikel auf kleinem Raum untereinander zu einem homogenen Produkt reagieren. Die Oberfläche und damit die Reaktionsfläche steigen mit feinerwerdendem Korn stark an. Der Schmelzverlauf mit den verschiedenen Zwischenglasbildungen muß geraffter, also auf kurzer Strecke, zu erzielen sein. Es ist wohl nicht ganz falsch, wenn man schon vor dem eigentlichen Schmelzen Festkörperreaktionen annimmt. Kompaktiertes Gemenge schäumt weit weniger als herkömmliches während des Einschmelzens. Man legt mit Recht

auf die Homogenität des Gemenges großen Wert und kontrolliert diese dauernd. In der Wanne jedoch findet beim Abschmelzen der Motten wieder eine Teil-entmischung statt.

Die Aussagen der vorliegenden Arbeit wurden durch praktische Versuche im Labormaßstab ergänzt. Dazu wurden mit einer Versuchsmaschine, deren Preßwalzenabmessungen einen Durchmesser von 660 mm und eine Walzenbreite von 100 mm aufwies, Platten von 6 bis 7 mm Dicke und einer Rohdichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$ bei einem Walzendruck von $1,6 \text{ t/cm}^2$ und Platten mit einer Rohdichte von $2,6 \text{ g/cm}^3$ bei einem Walzendruck von $2,5 \text{ t/cm}^2$ gepreßt. Als Gemenge wurde ein Floatglasgemenge mit einer normalen Feuchte von $2,9\%$ verwendet. Die Kornzusammensetzung dieses Gemenges ist in Abschnitt 2. bereits genannt worden.

Das Erschmelzen der Preßfladen von 50 g Gewicht wurde in Schamottetiegeln bei 1350°C vorgenommen, nachdem vorher 70 g Glasscherben eingeschmolzen worden waren. Nach einigen Vorversuchen wählte man



Bilder 2a bis f. Einschmelzverhalten von normalem Schüttgemenge und kompaktiertem Gemenge; a) normales Schüttgemenge nach 9 min, b) kompaktiertes Gemenge mit $2,5 \text{ g/cm}^3$ Rohdichte entsprechend einem Walzenpreßdruck von $1,6 \text{ t/cm}^2$ nach 9 min, c) kompaktiertes Gemenge mit $2,6 \text{ g/cm}^3$ Rohdichte entsprechend einem Walzenpreßdruck von $2,5 \text{ t/cm}^2$ nach 9 min, d) normales Schüttgemenge nach 120 min, e) kompaktiertes Gemenge mit $2,5 \text{ g/cm}^3$ Rohdichte entsprechend einem Walzenpreßdruck von $1,6 \text{ t/cm}^2$ nach 120 min, f) kompaktiertes Gemenge mit $2,6 \text{ g/cm}^3$ Rohdichte entsprechend einem Walzenpreßdruck von $2,5 \text{ t/cm}^2$ nach 120 min.

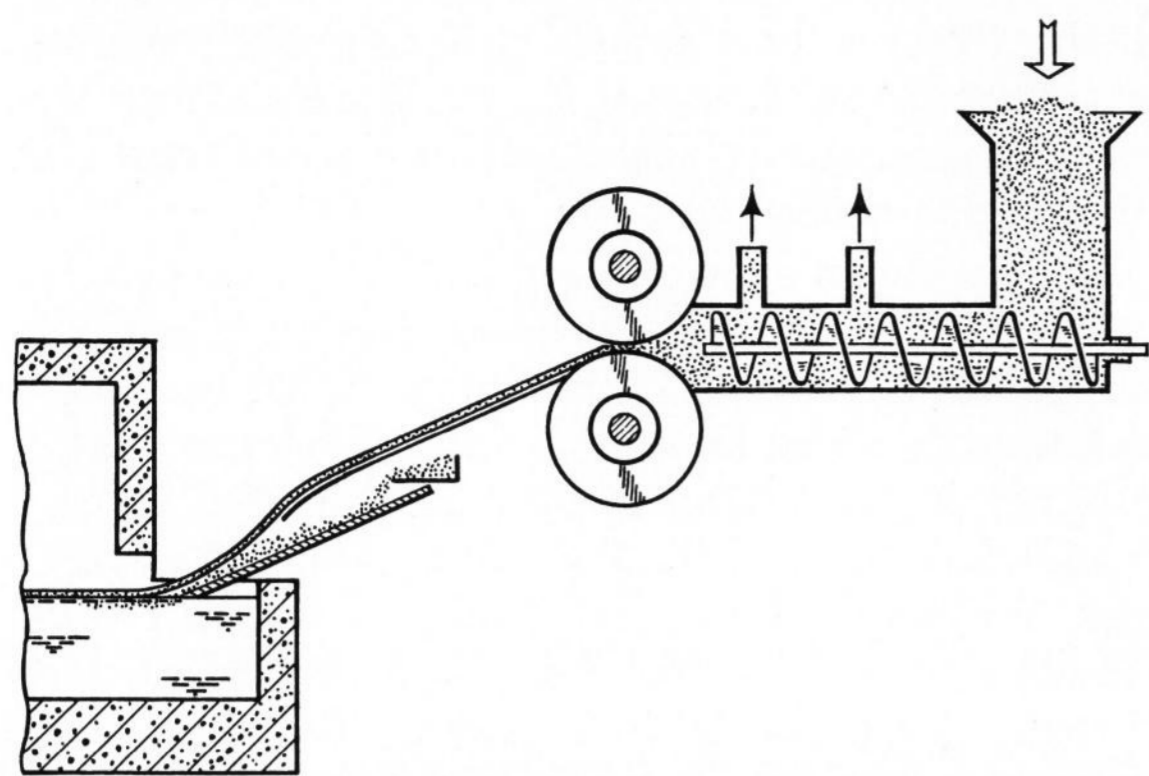


Bild 3. Schematische Darstellung einer Kompaktiermaschine herkömmlicher Bauart, aufgestellt vor einer Glasschmelzwanne.

eine Schmelzdauer für die einzelnen Proben von 9; 15; 60 und 120 min. Die Tiegel mit Inhalt wurden gut gekühlt und dann aufgeschnitten. Die Bilder 2a bis f geben einen Vergleich des Einschmelzverhaltens von normalem Schüttgemenge und kompaktiertem Gemenge.

Da die Ergebnisse beliebig reproduzierbar waren, wurde aus der Höhe des noch nicht restlos aufgeschmolzenen Gemenges auf die Einschmelzbarkeit geschlossen. Rechnet man diese in Prozentzahlen um, so ergibt sich eine Verkürzung der Einschmelzzeit um etwa 15%, und zwar bei dem Gemenge mit einer Rohdichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$ und um etwa 23% bei dem Gemenge mit einer Rohdichte von $2,6 \text{ g/cm}^3$.

Bild 3 zeigt, wie man eine Kompaktiermaschine herkömmlicher Bauart vor einem Ofen aufstellen kann. Es gibt heute Maschinen, die die Leistung eines Großofens erbringen. Natürlich muß man eine andere Anordnung wählen, wenn man die Gemengefladen vorher so hoch erhitzen will, um Platten eines Präsilicates zu erhalten.

In der Praxis wurde bisher in einer Hütte das Kompaktieren des Filterstaubes eingeführt. Es handelt sich um eine Wanne, in der Glas für nichtspinnbare Fasern erschmolzen wird und in der die Rauchgase durch Elektrofilter gereinigt werden. Diese Filterstäube enthalten in der Hauptsache Sulfate und Borate mit etwa 34% Alkalioxid und 30% B_2O_3 , also einen wertvollen Rohstoff, zumal die chemische Analyse der Stäube auf Grund der stets gleichen Betriebsweise der Wanne sehr gleichmäßig ist. Diese Stäube werden auf der zu Beginn des Abschnitts 2. bereits erwähnten Vorrichtung [10] kompaktiert und gekörnt.

3. Zusammenfassung

Das Kompaktieren von Gemenge hat gegenüber anderen Verfahren des Verdichtens technische und ökonomische Vorteile.

- Ein Zusatz von Bindemitteln ist nicht notwendig, aber auch höhere Wassergehalte stören nicht.
- Man ist in der Korngröße der Gemengerohstoffe sehr flexibel; aus schmelztechnischen Überlegungen ist natürlich ein möglichst feines Korn vorteilhaft. Außer bei Sand entfällt die Aufbereitung der Rohstoffe in eine bestimmte Kornklassierung weitgehend. Sie sollte möglichst fein sein.
- Feinste Filterstäube können als vollwertiger Rohstoff wieder eingesetzt werden.
- Die erhaltenen Platten sind transport- und lagerfähig infolge des guten Zusammenhaltens bei ihrer hohen Rohdichte. Ein Trocknen entfällt.
- Diese Platten können zu einem Präsilicat gesintert werden.
- Der Wärmeübergang ist damit günstiger als in einem losen Haufwerk.
- Das Abschmelzen erfolgt schneller zu einem homogenen Glas gegenüber einem Gemenge, das als loses Haufwerk eingesetzt wird.

4. Literatur

- DRP. — Nr. 484594. Kl. 32a, Gr. 1. Pat. ab 3. 10. 1929. Keppeler, G.: Verfahren zum Schmelzen von Glas. [Ref. Glastechn. Ber. 7 (1929/30) S. 547.]
- USA. — Pat. Nr. 3788832. Pat. ab 29. 1. 1974. Nesbitt, J. D. und Fejer, M. E.: Process for pretreating and melting glass-making materials.
- Kröger, C.: Die Oxyd-Bildungswärmen der ternären Natron-Kalk-Silikate. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 171 bis 174.
- Kröger, C.: Theoretischer Wärmebedarf der Glasschmelzprozesse. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 202 – 214.
- Daniels, M.: Einschmelzverhalten von Glasgemengen. Glastechn. Ber. 46 (1973) S. 40 – 46.
- Cable, M.: Developments in glass melting. The scientific background. Glastekn. T. 29 (1974) S. 11 – 20. [Ref. Glastechn. Ber. 48 (1975) 75R0914.]
- 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.]
- Gebhardt, F. und Horn, H.: Über das Verhalten keramisch gebundener Magnesitchromsteine in den Regenerativkammern von Flachglaswannen. Glastechn. Ber. 46 (1973) S. 129 – 133.
- OS. — Nr. 2513082. Kl. C 03 B, Gr. 1/00. Pat. ab 25. 3. 1975, Offenleg. 9. 10. 1975. Sattler, F. und Gebhardt, F.: Verdichtetes Gemenge zum Einlegen in eine Glasschmelzwanne und Verfahren zum Beschicken einer Glasschmelzwanne mit verglasbarem Gemenge.
- Kroll, R.: Entlüften und Verdichten von Gemengen mit Walzenpressen zur mechanischen Kornvergrößerung. Glastechn. Ber. 50 (1977) Nr. 1, S. 5 – 9.