



DK 666.122.2/.3:666.123.32:669.162.275.2

Calumite® — Ein außergewöhnlicher Glasrohstoff¹⁾

Von David D. Myers, Trenton (USA); William Simpson, Scunthorpe (Großbritannien), und Rudolf Weiss, Frechen (Mitteilung aus der Calumite Company, Trenton (USA); Appleby Calumite Ltd., Scunthorpe (Großbritannien), und der Calumite Deutschland GmbH, Frechen)

(Eingegangen am 11. Oktober 1976)

Zahlreiche Veröffentlichungen, besonders in den letzten 20 Jahren, beschäftigen sich mit dem Einsatz von Hochofenschlacke als Gemengebestandteil zur Glasherstellung. Aufbauend auf den Erkenntnissen von Arbeiten, mit denen in den 30er Jahren begonnen wurde, konnte mit Calumite ein Glasrohstoff besonderer Art entwickelt werden.

Die Aufbereitung von Calumite aus Hochofenschlacke wird beschrieben. Anwendung und Wirkung von Calumite in Weißglas, Braunglas, Grünglas und bei der Glasfaserherstellung werden an Beispielen erläutert. Ergebnisse von Untersuchungen, die sich mit dem Einsatz von Calumite in Wandfliesenmassen beschäftigen, werden mitgeteilt.

Calumite — an unusual glass batch material

Many publications, especially during the last 20 years have dealt with the use of blast furnace slag as a glass batch material. Building on knowledge obtained from work done in the 1930's has allowed the development of Calumite as a special type of glass batch material.

The preparation of Calumite from blast furnace slag is described. The use and effects of Calumite in white flint, amber and green glasses and in fibre production are discussed and illustrated by examples. The results of investigations into the addition of Calumite to wall tile bodies are also reported.

La Calumite — une matière première exceptionnelle

De nombreuses publications, particulièrement au cours des 20 dernières années, ont étudié l'utilisation des scories de hauts fourneaux comme constituants du mélange vitrifiable. En se basant sur les résultats de ces travaux, dont certains remontent aux années trente, on a pu, avec la Calumite, mettre au point une matière première d'un type particulier.

La préparation de la Calumite à partir de scories de hauts fourneaux est décrite. Des exemples sont fournis, qui montrent l'utilisation et l'effet de la Calumite dans le verre blanc, le verre brun, le verre vert et dans la fabrication des fibres. On indique les résultats de recherches portant sur l'utilisation de la Calumite dans les pâtes pour carreaux de revêtements muraux.

1. Einführung und Rückblick

Die Erschließung neuer Rohstoffquellen für die Glasherstellung gehört zu den Arbeiten, die seit dem Einsetzen der industriellen Produktion von Glas stetig betrieben werden. Dem ständig wachsenden Bedarf an Glasrohstoffen stehen begrenzte Lagerstättenreserven der wichtigsten, natürlichen Glasrohstoffe wie Quarzsand, Dolomit, Kalkstein, Colemanit und Feldspat in erforderlicher Reinheit und Konstanz der Zusammensetzung gegenüber. Erst bei Anwendung technisch und kostenmäßig aufwendiger Sortierverfahren wie der Flotation und Magnetscheidung werden heute Glasrohstoffe auch aus nicht so reinen Lagerstätten gewonnen. So sprechen heute zahlreiche Veröffentlichungen für die Aktivitäten auf diesem Arbeitsgebiet der Glasrohstoffe, deren Ziel es einerseits ist, nicht so reine, natürliche Rohstoffe durch komplizierte Aufbereitungsverfahren für die Glasherstellung nutzbar zu machen und andererseits natürliche, reine Glasrohstoffe bis zu einem solchen Reinheitsgrad aufzubereiten, wie er beim Einsatz zur Herstellung optischer Spezialgläser gefordert wird.

Auch in der Verfahrenstechnik, zur Produktion der synthetischen Glasrohstoffe wie z. B. Soda, Natriumsulfat und Bariumsulfat konnten in der jüngeren Vergangenheit Fortschritte gemacht werden, wobei insbesondere der Reinheitsgrad der synthetisierten Endprodukte wesentlich gesteigert werden konnte.

Der Gedanke, bei der Entwicklung neuer Rohstofftypen zur Glasproduktion auch auf Abfall- beziehungsweise Nebenprodukte anderer Produktionen zurückzugreifen, ist nicht neu. Ein solches Neben- bzw. Abfall-

produkt ist Hochofenschlacke, die bei der Reduktion des Eisenerzes mit Koks zu metallischem Eisen, unter Zusatz von Kalkstein und anderen Flußmitteln, in großen Mengen anfällt. Der überwiegende Anteil der produzierten Schlacken wird als Baumaterial und in der Zementindustrie eingesetzt. Heute hat Hochofenschlacke ein weiteres Anwendungsgebiet als Glasrohstoff gefunden. Die Verwendung von Hochofenschlacke als Glasrohstoff wurde 1922 erstmals in einem USA-Patent von Enequist erwähnt, der über den Einsatz von Hochofenschlacke bei der Herstellung von farbigen und chemikalienbeständigen Gläsern berichtet. 1925 wurden Barsons zwei amerikanische Patente erteilt mit dem Titel „Glass from blast furnace slag“ und „Slag in glass manufacture“. 1934 beschreiben Basore und Hull ausführlich die Herstellung von Opalglas, Schwarzglas und chemikalienbeständigem Glas unter Verwendung von Hochofenschlacke. Neben der Mitteilung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der erschmolzenen Gläser werden Vorschläge für eine großtechnische Produktion von Gläsern unter Zusatz von bis zu 40% Hochofenschlacke gemacht. Guttmann schreibt 1934 in seinem Lehrbuch: Die Verwendung von Hochofenschlacke: „Hochofenschlacke eignet sich auch als Rohstoff für die Glaserzeugung, besonders für die von gewöhnlichen Flaschen“ und verweist auf erfolgreiche Versuche von Basore (1931), dem es gelang, unter Zusatz von 7 Gew.-Teilen granulierter Hochofenschlacke zu 8 Gew.-Teilen Mauersand und 1 Gew.-Teil

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



Soda unter Zusatz von 1% Arsen trioxid ein farbloses, durchsichtiges Glas herzustellen. 1933 macht Althof bei Untersuchungen über die Wirkung des Zusatzes von Hochofenschlacken zum Glasfluß folgende Beobachtung:

Der Zusatz von Soda kann erheblich verringert werden, da durch die größere Anzahl von Bestandteilen im Gemenge die Schmelzbarkeit erleichtert wird.

Der Gehalt an Schwefel und Calciumsulfid in der zugesetzten Hochofenschlacke ermöglicht die Einsparung der sonstigen Farbzusätze wie Graphit und Braunstein.

Durch Zusatz von Hochofenschlacken in Glasgemengen wird eine bessere Farbkonstanz erzielt.

Etwa zur gleichen Zeit (1930) untersuchten auch die russischen Glastechnologen Kitaigorodskii und Karev den Einsatz und die Wirkung von Hochofenschlacken in Glasgemengen, wobei mit Zusätzen bis zu 30% gearbeitet wurde. Das bei ihren Versuchen erzielte Klarglas konnte bei wesentlich niedrigerer Energiezufuhr erschmolzen werden.

Mitte der 30er Jahre wurde in einer amerikanischen Glashütte systematisch mit dem Einsatz von Hochofenschlacke in der Braunglasproduktion begonnen. Bedingt durch den hohen Eisengehalt der eingesetzten Schlacke und ihrer stark schwankenden chemischen Zusammensetzung mußte die Höhe des Gemengeanteils niedrig (unter 5%) gehalten werden. 1966 berichtete Persson, daß Hochofenschlacken seit 1935 bei der Flaschenglasproduktion in einer schwedischen Glashütte eingesetzt werden, wobei ein Zusatz von 1,5% zum Glasgemenge den ganzen Al_2O_3 -Bedarf deckt.

Als wesentlicher Nachteil bei allen früheren Versuchen wirkte sich die Tatsache aus, daß ausschließlich unaufbereitete, in ihren Kennwerten stark schwankende Schlacke verwendet wurde. Auf Grund dieser Nachteile war es nur möglich, Schlacke im Gemenge für braune und schwarze Gläser zu verwenden. Heute hat sich eine spezialaufbereitete und homogenisierte Hochofenschlacke zu einem unentbehrlichen Glasrohstoff entwickelt, der unter der Bezeichnung Calumite vertrieben wird. Die Produktion von Calumite ist in den USA, in Europa und in zahlreichen außereuropäischen Ländern patentrechtlich geschützt. In den USA werden heute über 250 000 Tonnen Calumite jährlich produziert und bei der Herstellung von Hohl- und Flachglas eingesetzt.

Auch in neuerer Zeit sind zahlreiche Veröffentlichungen über die Verwendung von Hochofenschlacke als Glasrohstoff und als Rohstoff für die keramische Industrie erschienen. So berichtet unter anderem De Grote 1951 über Reihenversuche zur Prüfung der Einsatzmöglichkeiten von Hochofenschlacke bei der Herstellung von keramischen Fußbodenplatten. Ellern, Pavlushkin, Chernyakova u. a. arbeiteten über die Möglichkeiten des teilweisen Austausches von Alkali durch Hochofenschlacken in den Zusammensetzungen von Industriegläsern. Untersucht wurden hier ein Flach- und ein Hohlglas, wobei im Hohlglas Zusätze bis zu 14% granulierter Schlacke und im Flachglas bis zu 25% gefahren wurden. Bei Zusätzen von mehr als 4% Schlacke im Gemenge wurde ein wesentlich verbessertes Läutervermögen festgestellt, das auf die in der Hochofenschlacke vorhandenen Alkali- und Calciumsulfide

zurückgeführt wird. Nach den Versuchen wirken sich Zusätze von Hochofenschlacke bis zu 10% im Flachglasgemenge und bis zu 14% im Hohlglasgemenge positiv auf den Schmelzvorgang aus, ohne die technologischen Eigenschaften der erschmolzenen Gläser negativ zu beeinflussen. Gleichzeitig kann der Na_2O -Gehalt bis zu 2% reduziert werden, ohne die Viskosität des Glases zu beeinflussen. Maretheu und Miny berichten 1969 über den Einsatz von Hüttenschlacke bei der Herstellung von Steingutwandfliesen. Bei der Zusammensetzung solcher keramischen Massen wurden das Magerungsmittel Quarz und das Flußmittel Feldspat durch Hochofenschlacke ersetzt. Schlackenzusätze über 60% wirken sich negativ auf die Farbe der Wandfliesen aus. Gute Ergebnisse werden bei Zusätzen von 40 bis 50% Hochofenschlacke in der Masse erzielt, wobei diese Massen schnellbrandgeeignet erscheinen. 1970 berichten Pavlushkin und Chernyakova über ihre Arbeiten zur zukünftigen Verwendung von Hochofenschlacke bei der Glasproduktion auf der dritten wissenschaftlich-technischen Konferenz über Glas und Feinkeramik in Wien. 1971 erscheint eine Veröffentlichung von Schwiete, Höfgen und Bleckmann über Untersuchungen über die Verwendungsmöglichkeiten von Hochofenschlacke als Rohstoff in der keramischen Industrie, wobei Massenversätze im Bereich 20% Schlacke und 80% Ton bis 80% Schlacke und 20% Ton hergestellt werden. Die Versuche ergeben, daß durch Zusatz der Hochofenschlacke das Brennintervall verkleinert und die erforderliche Brenntemperatur des Scherbens deutlich erniedrigt werden. Die Wasseraufnahmefähigkeit des gebrannten Scherbens nimmt mit steigendem Schlackenanteil zu. Gleichzeitig gelingt es, Scherben mit niedrigerer Feuchtigkeitsdehnung bei gleichzeitig höherer mechanischer Festigkeit und hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten herzustellen.

Ein Vortrag auf dem „Symposium sur l'élaboration du verre“ 1973 in Madrid von Gago Garcia beschäftigt sich wiederum mit der Verwendung von Hochofenschlacke als Rohstoff bei der Glasherstellung. Unter anderem werden hier das Reduktionsvermögen von Hochofenschlacke und der Einfluß der verschiedenen, oxidierend wirkenden Bestandteile im Gemenge, auf die Hochofenschlacke studiert. Neuerdings beschreibt die deutsche Patentschrift 16 96 070 die Herstellung eines thermisch entglasbaren Glases unter Verwendung von etwa 50 Gew.-% Schlacke im Gemenge und die Herstellung von Glaskeramik. Umfangreich ist die amerikanische, englische und deutsche Patentliteratur, die die Herstellung von Glaskeramik und Silicatformkörpern unter Verwendung von Hochofenschlacken beschreibt. Eine Zusammenstellung ist unter anderem der deutschen Patentschrift 16 96 070 zu entnehmen.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften von Calumite

Calumite ist eine aufbereitete, durch Homogenisierung in ihren chemischen und physikalischen und dabei insbesondere in ihren granulometrischen Kennwerten definiert zusammengesetzte Hochofenschlacke, die als Hauptbestandteile die glasbildenden Oxide CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und MgO enthält. Calumite unterscheidet sich von gewöhnlicher, nicht aufbereiteter Hochofenschlacke durch seinen niedrigen Fe_2O_3 -Gehalt und die Konstanz



Tabelle 1. Mittelwerte und Standardabweichungen der Durchschnittszusammensetzung von Calumite N für 1975

	Mittelwerte in %	Standardabweichungen in %
Al ₂ O ₃	13	1,4
Fe ₂ O ₃	0,14	± 0,02
Gesamt-S	0,9	0,03
Sulfid-S	0,8	0,02
CaO	41	0,8
MgO	6,5	0,2
MnO	0,6	0,2
SiO ₂	34,5	0,8
TiO ₂	1,0	0,6
K ₂ O	0,9	0,1
Na ₂ O	0,6	0,1
C	0,15	0,01

Tabelle 2. Typische Durchschnittskornverteilung von Calumite N

Kornklasse in mm	Mengenanteil in Gew.-%
> 1,6	1
1,6 bis 1,4	2
1,4 bis 1,0	10
1,0 bis 0,5	43
0,5 bis 0,25	21
0,25 bis 0,09	13
< 0,09	10

Tabelle 3. Chemische Durchschnittszusammensetzung (in Gew.-%) für amerikanisches und englisches Calumite

	Middletown (USA)	Morrisville (USA)	Scunthorpe (Großbrit.)
Al ₂ O ₃	10,50	13,54	14,50
Fe ₂ O ₃	0,25	0,24	0,26
Gesamt-S	1,10	1,10	1,25
Sulfid-S	0,97	1,00	1,15
CaO	35,00	33,05	39,00
MgO	15,00	16,63	8,00
MnO	0,52	0,42	0,60
SiO ₂	35,80	34,14	35,00
TiO ₂	0,63	0,63	0,50
K ₂ O	0,63	0,40	0,70
Na ₂ O	0,40	0,20	0,40
C	0,50	0,24	0,25

seiner Zusammensetzung, die unter anderem durch die in der deutschen Patentschrift 2300513 beschriebene Homogenisierung erreicht wird.

Der warenzeichenrechtlich geschützte Begriff Calumite hat seinen Ursprung in der Kombination von Buchstabengruppen aus den Hauptbestandteilen Calcium, Aluminium und Silicate der Hochofenschlacke.

Die gezielte Entwicklung von Calumite zu einem einsatzfähigen Glasrohstoff begann Hopkins in den frühen 40er Jahren in den USA. Calumite wird seit mehr als 30 Jahren in den USA heute in zwei Betrieben durch die The Calumite Company, Trenton, in Morrisville, Pa., und Middletown, Ohio, produziert. 1969 wurde die Produktion von Calumite in Europa durch die Appleby Calumite Ltd. in Scunthorpe, Lincolnshire (Großbritannien), aufgenommen. Die Produktion liegt heute

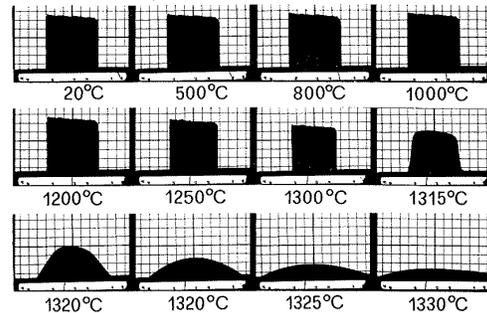


Bild 1. Verhalten von Calumite N im Erhitzungsmikroskop.

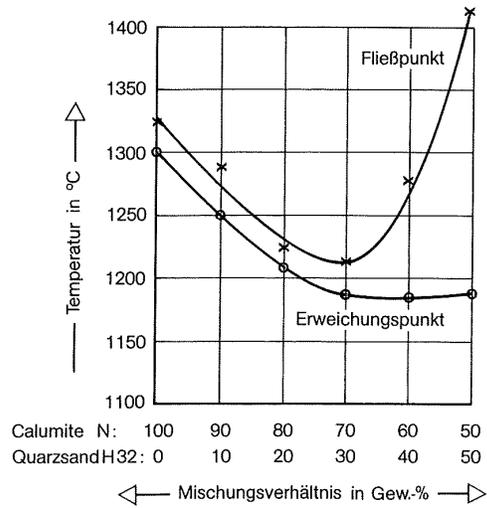


Bild 2. Verhalten von Mischungen aus Calumite N und Quarzsand H 32 im Erhitzungsmikroskop.

bei 50000 Tonnen/Jahr. Seit Ende 1973 produziert die Calumite Deutschland GmbH in ihrem Werk Neuss Calumite für den kontinentaleuropäischen Markt.

Ausgehend von den verschiedenen Rohstoffquellen für die amerikanische, englische und deutsche Produktion ist die Basiszusammensetzung der verschiedenen Calumite-Typen unterschiedlich. Deutsches Calumite (Calumite N) weist für 1975 die in Tabelle 1 aufgeführte Durchschnittszusammensetzung auf. Als typische Durchschnittskörnungsanalyse für Calumite N können die in Tabelle 2 aufgeführten Werte angesehen werden.

Die Dichte von Calumite liegt bei 3,0 g/cm³, wobei für die Auslegung von Bunkern mit einem Schüttgewicht von 1,2 g/cm³ zu rechnen ist. Der lineare Ausdehnungskoeffizient (20 bis 300 °C) beträgt 9 · 10⁻⁶ K⁻¹. Er steigt für den Temperaturbereich 20 bis 600 °C auf 10 · 10⁻⁶ K⁻¹ an. Die Untersuchung des Verhaltens von Calumite im Erhitzungsmikroskop zeigt ein kurzes Schmelzintervall im Temperaturbereich 1300 bis 1320 °C (Bild 1) an. Bei der Untersuchung von Calumite mit Zusätzen von Quarzsand H 32 im Erhitzungsmikroskop wurde festgestellt, daß bis zu einem Mischungsverhältnis von 2 Gew.-Teilen Calumite zu 1 Gew.-Teil Quarzsand mit einer deutlichen Herabsetzung der Fließpunkttemperatur zu rechnen ist, während die Erweichungstemperatur bis zu einem Mischungsverhältnis von 1:1 deutlich herabgesetzt wird (Bild 2).

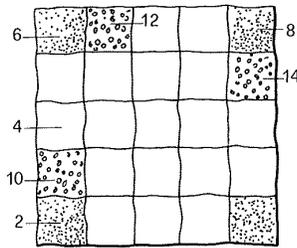
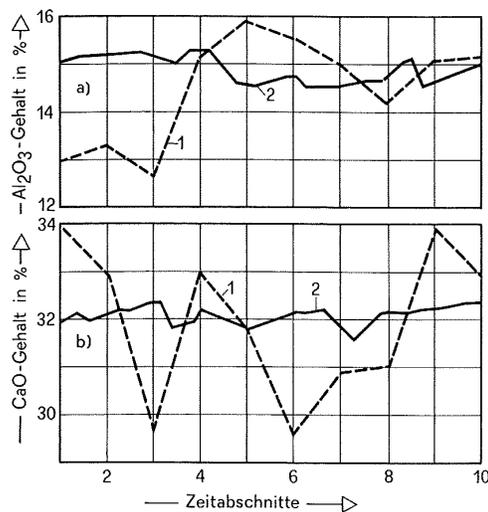


Bild 3. Schema zur Aufteilung von Rohschlacke nach DBP-Nr. 2300513.



Bilder 6a und b. Vergleichmäßigung des Al_2O_3 - und CaO -Gehaltes der Rohschlacke durch Homogenisierung über Mischhalde. Kurven 1: Rohschlacke; Kurven 2: homogenisierte Schlacke. a) Al_2O_3 -Gehalt; b) CaO -Gehalt.

Die chemischen Durchschnittszusammensetzungen von amerikanischem und englischem Calumite sind in Tabelle 3 gegenübergestellt.

Nach seinen mineralogischen Kennwerten ordnet sich Calumite in das Dreistoffsystem $CaO/MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ein. Je nach Vorgeschiechte der Hochofenschlacke (schnelle oder langsame Abkühlung) besteht diese fast ausschließlich aus Glasphase oder kristalliner Substanz.

3. Produktion von Calumite

Der eigentlichen Aufbereitung von Hochofenschlacke zu Calumite geht eine gezielte Auswahl von Rohschlacken für die Schäumung voraus, deren chemische Zusammensetzung innerhalb eines vorgeschriebenen, breiten Bereiches in den einzelnen Kennwerten schwanken darf. Die Kontrolle der chemischen Kennwerte erfolgt heute fast ausschließlich mit der Röntgenfluoreszenzanalyse. Teilmengen der so ausgewählten Schlackenpartien werden anschließend nach einem bestimmten Schema, wie in Bild 3 dargestellt, nebeneinander, an entsprechend getrennten Stellen abgelagert. Anschließend werden weitere Teilmengen anderer ausgewählter Schlackenpartien (aus einem anderen Zeitabschnitt oder von einem anderen Ort) innerhalb des Lagerbereiches an anderen, voneinander auf Abstand gehaltenen Stellen abgelegt. Diese Operation wird fortgesetzt, bis der gesamte Lagerbereich mit einer Schlackenschicht bedeckt ist. Anschließend werden

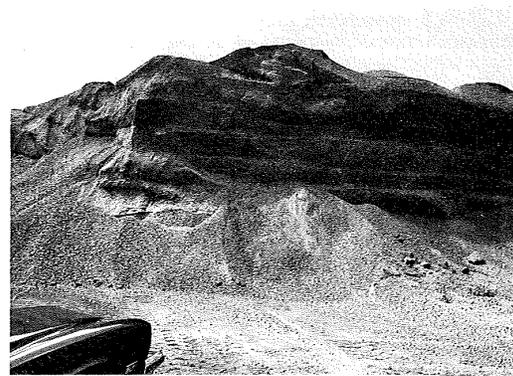


Bild 4. Schlackenlager: schichtweise aufgehaldete Rohschlacke.

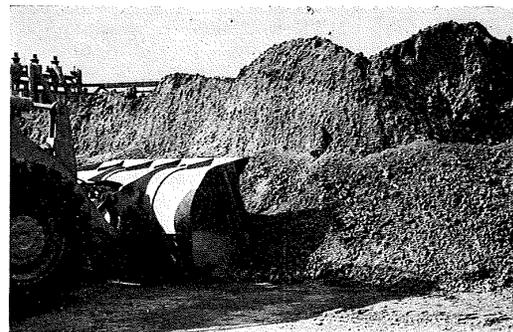


Bild 5. Entnahme von Rohschlacke von der Mischhalde.

in gleicher Weise in zusätzlichen Horizontalschichten weitere Teilmengen ausgewählter Rohschlacken im Lagerbereich abgelegt, bis ein Schlackenhaufen, der zwischen drei und zehn Schichten enthält, aufgebaut ist (Bild 4). Der so aufgebauten Mischhalde werden nacheinander mit einem Löffelbagger oder Schaufellader in Vertikal- oder Querrichtung der horizontalen Schichten Schlacken entnommen und der Aufbereitung zugeführt (Bild 5). Die so betriebene Schlackenwirtschaft bei gleichzeitiger Kontrolle der Kennwerte gewährleistet, daß eine in ihrer chemischen Zusammensetzung homogenisierte Schlackengruppe zur Aufbereitung gelangt, die über längere Zeiträume (abhängig von der Haldengröße) konstant zusammengesetzt ist.

Die Aufbereitung der so homogenisierten Rohschlacke umfaßt folgende Standardoperationen:

- Grobzerkleinerung und Grobabsiebung,
- Enteisenung über Magnetscheider,
- Trocknung,
- Feinzerkleinerung und Siebklassierung,
- Entstaubung,
- Magnetscheidung,
- Bunkerung,
- Verladung, lose und als Sackware.

Anlage und Aufbau der Mischhalde sind in der deutschen Patentschrift 23 00 513 beschrieben. Gleichzeitig werden Angaben über die erzielten Vergleichmäßigungen der einzelnen Glasoxide der Schlacke gemacht. Die Bilder 6a und b geben den Umfang der erzielbaren Vergleichmäßigung des Al_2O_3 - und CaO -Gehaltes der Schlacke wieder.

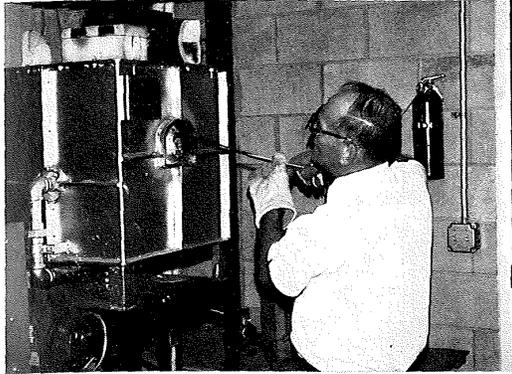


Bild 7. Laborschmelzofen für Versuchsschmelzen von Glasgemengen mit und ohne Calumite.

4. Anwendung und Wirkung von Calumite in Glasgemenge

4.1. Allgemeines

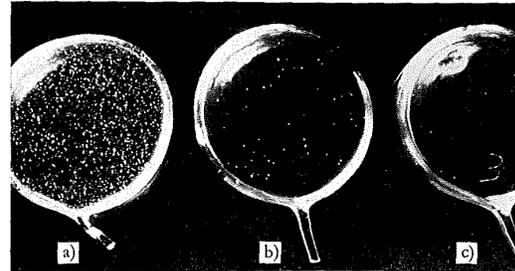
Calumite ist ein Glasrohstoff für Weiß-, Braun- und Grünglas. Es wird als Gemengebestandteil sowohl für Hohl- als auch für Flachglas eingesetzt.

Calumite ist nicht nur ein Tonerde- und Calciumträger. Von wesentlicher Bedeutung ist seine Wirkung im Glasgemenge, die auf einer Verbesserung der Läuterung des mit Calumite geschmolzenen Glases beruht. Calumite führt zu einer deutlichen Erniedrigung der Blasen- und Gispenszahl, wobei es gleichzeitig möglich ist, die Schmelz- und Läutertemperatur für das Gemenge um 30 bis 50 °C herabzusetzen. Ursache hierfür ist die Reduktionswirkung von Calumite, das die Umsetzung der in der Glasschmelze vorhandenen Sulfate in SO₂ fördert, das dann als SO₂-Gas schnell aus der Glasschmelze entweichen kann. Diese Eigenschaften zeichnen Calumite als einen außergewöhnlichen Glasrohstoff aus. Gleichzeitig führt der Einsatz von Calumite auch zu einer Herabsetzung des Verschleißes des Feuerfestmaterials und zu einer Energieeinsparung von 5 bis 10%. Andererseits ist es möglich, die Wannendurchsatzleistung bei Einsatz von Calumite im Gemenge um etwa 10% zu erhöhen. Die verbesserte Läuterung und Homogenisierung des Gemenges mit Calumite sorgen damit auch für eine Verbesserung der Glasqualität.

Das Auflösungsverhalten tonerdehaltiger Rohstoffe, unter anderem auch von Calumite, in der Glasschmelze wurde von Bauermeister untersucht. Bauermeister kommt zu folgendem Ergebnis: „Calumite gleicht in seinem Auflösungsverhalten dem von Nephelin-Syenit und Feldspat, bezogen auf den Beginn des Auflösungsprozesses und die Blasenbildung. Die Blasenbildung ist aber im Temperaturbereich von 1150 bis 1220 °C noch lebhafter, wodurch die in Auflösung befindlichen Calumite-Partikel stark bewegt werden und damit der Einschmelzprozess begünstigt wird.“

4.2. Einführung von Calumite in Glasgemenge

Die Einführung von Calumite in ein Glasgemenge erfolgt ausschließlich unter Assistenz und Beratung durch Glastechnologen der Hersteller. Hierzu werden Versuchsschmelzen (Bild 7) des Glasgemenges ohne Calumite-Zusatz mit solchen, denen Calumite zugesetzt



Bilder 8a bis c. Schmelzprobenserie für Weißglas; alle drei Proben wurden bei gleichen Temperatur-/Zeitbedingungen erschmolzen; a) ohne Calumite-Zusatz; b) mit 3% Calumite-Zusatz; c) mit 5% Calumite-Zusatz.

ist, verglichen und nach Farbe, Transmission, Gispenszahl und Schmelztemperatur beurteilt. Das Ergebnis von Serien solcher Versuchsschmelzen (Bilder 8a bis c) wird mit dem zukünftigen Verbraucher von Calumite diskutiert und bildet die Basis für den detaillierten Vorschlag zur zukünftigen Gemengezusammensetzung mit Calumite. Die Einführung von Calumite in das Gemenge sollte stufenweise erfolgen. Auch hierbei leisten die Hersteller auf Wunsch Unterstützung und Beratung durch Anwesenheit von Fachleuten während einer Einführungs- oder Umstellungsphase.

4.3. Anwendung von Calumite in Weißglas

Calumite wird im Weißglasgemenge zur Erzeugung von Verpackungsglas in Mengen zwischen 3 und 5% eingesetzt, abhängig von dem Redoxpotential und dem Gehalt an Glasoxiden, die in den anderen Gemengerohstoffen vorhanden sind. Calumite wirkt im Weißglas in erster Linie als Schmelz- und Läutermittel. Das Beispiel für ein Weißglas in Tabelle 4 zeigt die Gemengezusammensetzung ohne und mit Calumite.

Mit der Einführung von Calumite in dieses Gemenge konnten die Blasenanzahl reduziert und die Ofentemperatur um 40 °C gesenkt werden. Hieraus resultiert bei besserer Glasqualität eine Energieeinsparung von 12%.

Amerikanische Flachglashütten arbeiten ebenfalls mit Zusätzen von 4 bis 5% Calumite im Gemenge mit Erfolg.

4.4. Anwendung von Calumite in Braunglas

Der Einsatz von Calumite für Braunglas wird heute bei über 50% der amerikanischen Produktion erfolgreich praktiziert. Der Zusatz von Calumite im Gemenge schwankt hier zwischen 8 und 12%. Er ist mit abhängig von der Zusammensetzung der anderen Gemenge-

Tabelle 4. Gemengezusammensetzung für ein Weißglas ohne und mit Calumite

Gemengezusammensetzung Weißglas	ohne Calumite Angaben in kg	mit Calumite Angaben in kg
Quarzsand	2000	2000
Soda	667	676
Kalkstein	573	485
Feldspat	300	227
Calumite	—	87
Baryt	16	16
Kohle (65% C)	1,77	—



Tabelle 5. Braunglasgemenge ohne und mit Calumite

Gemengezusammensetzung Braunglas	ohne Calumite Angaben in kg	mit Calumite Angaben in kg
Quarzsand	2000	2000
Soda	610	698
Kalkstein	554	463
Nephelin-Syenit	202	136
Calumite	—	160
Pyrit	9,6	—
Eisenoxid	—	5
Sulfat	15	—
Kohle (65 % C)	5,2	1
Fe ₂ O ₃ -Gehalt des Glases (in %)	0,28	0,25

Tabelle 6. Grünglasgemenge ohne und mit Calumite

Gemengezusammensetzung Grünglas	ohne Calumite Angaben in kg	mit Calumite Angaben in kg
Quarzsand	2000	2000
Soda	718	722
Kalkstein	582	512
Feldspat	273	210
Gips	26	26
Calumite	—	100
Chromit	18,6	18,6
Kohle (65 % C)	1,2	—

bestandteile. Der Calumite-Anteil im Gemenge sollte 10 bis 12% nicht übersteigen, da bei diesem Niveau ohne Sulfat gefahren werden kann. Bei höheren Gehalten ist wieder eine Zugabe von Sulfat notwendig, da sonst das Glas zu dunkel wird. Der Einsatz von Calumite in Braunglas trägt neben den bereits in Abschnitt 4.3. genannten Verbesserungen bei der Weißglasproduktion zu einer besseren Stabilisierung der Farbe bei.

Die in Tabelle 5 aufgeführten Werte zeigen ein typisches Braunglasgemenge mit und ohne Calumite-Zusatz. Dabei ist wichtig, daß der im Glas verbleibende Fe₂O₃-Gehalt mindestens 0,23% beträgt.

Mit dem Einsatz von Calumite im Glasgemenge konnte die Wannentemperatur um 20 bis 25 °C gesenkt werden. Dies führte zu einer Energieersparnis von 8%. Auch hier ist ein deutlich verbessertes Läuterverhalten der Glasschmelze festzustellen. Gleichzeitig konnte eine wesentlich verbesserte Stabilisierung der Braunglasfarbe erreicht werden.

4.5. Anwendung von Calumite in Grünglas

Der Calumite-Zusatz im Grünglasgemenge kann zwischen 5 und 7% betragen und wird begrenzt durch den Soll-Al₂O₃-Gehalt des Glases. Auch im Grünglasgemenge wird mit Calumite ein deutlich verbessertes Schmelz- und Läuterverhalten der Glasschmelze erreicht. In den in Tabelle 6 aufgeführten Beispielen sind für ein Grünglasgemenge je eine Gemengezusammensetzung mit und ohne Calumite-Zusatz gegenübergestellt.

Mit der Einführung von Calumite in dieses Grünglasgemenge konnte die Schmelztemperatur um 20 bis 25 °C

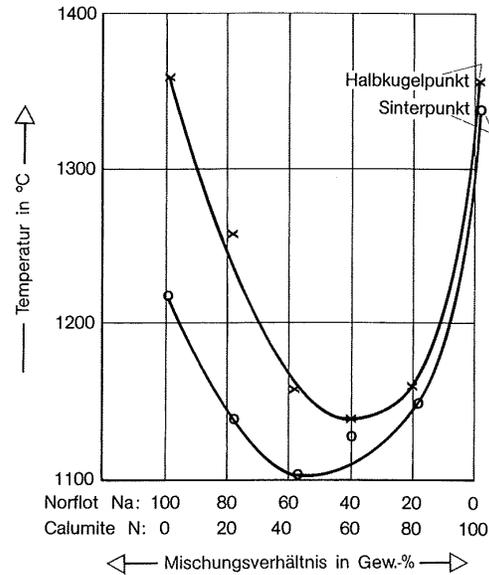


Bild 9. Verhalten von Mischungen aus Calumite und Norflot-Natriumfeldspat im Erhitzungsmikroskop.

gesenkt werden. Diese Senkung führte zu einer Energieersparnis von 8% bei gleicher Wanneneistung.

4.6. Anwendung von Calumite in Gemengen zur Glasfaserproduktion

Bereits 1965 wies Persson darauf hin, daß Hochofenschlacke im weiten Maß als Gemengebestandteil für Glasfasern verarbeitet wird, wobei der Anteil 10 bis 35% betragen kann. Im praktischen Betrieb hat sich ein Calumite-Zusatz von 5 bis 7% im Glasfasergemenge bewährt.

5. Anwendung und Wirkung von Calumite in keramischen Massen

Auf einzelne Arbeiten, die sich mit dem Einsatz von Hochofenschlacken in keramischen Massen, insbesondere für Fußbodenplatten und Steingutwandfliesen beschäftigen, wurde bereits in Abschnitt 1. hingewiesen.

Eigene Arbeiten zur Entwicklung neuer Rohstofftypen für die keramische Industrie führten in der deutschen Offenlegungsschrift 22 56 152 (1974) zu einer Beschreibung eines silicatischen Rohstoffes, der durch Mischung von Calumite in feinvermahlener Form mit einem Gerüst- oder Schichtsilicat entsteht. Die zweite Komponente besteht dabei aus Feldspat, Nephelin-Syenit oder Phonolith. Untersuchungen im Erhitzungsmikroskop zeigen, daß Mischungen beider Komponenten einen deutlich niedrigeren Sinterpunkt und Schmelzbereich aufweisen als die reinen Komponenten. Bild 9 zeigt die Abhängigkeit des Sinter- und Halbkugelpunktes von dem Mischungsverhältnis Calumite/Norflot-Natronfeldspat. In Bild 10 ist der Zusammenhang zwischen Sinterpunkt beziehungsweise Halbkugelpunkt und verschiedenen Mischungsverhältnissen von Calumite und Norflot-Natronfeldspat wiedergegeben, wobei den Mischungen je ein konstanter Anteil an reinem Quarz (50 Gew.-%) und Na₂O (1,24 Gew.-% bezogen auf das fertige Gemenge) zugesetzt war.

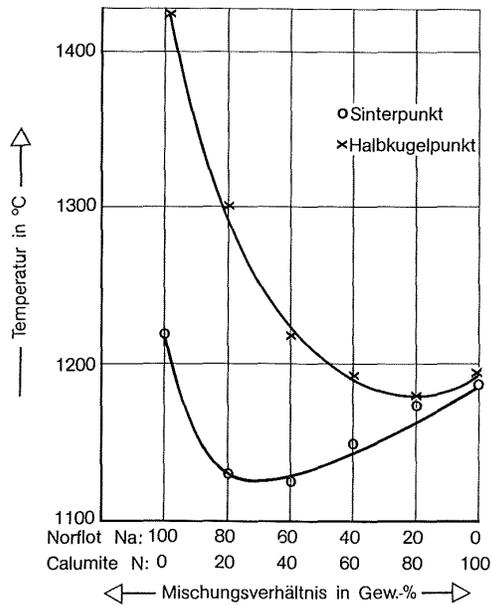


Bild 10. Verhalten von Mischungen aus Calumite und Norfot-Natriumfeldspat unter Zusatz von 50 Gew.-% Quarzsand H 32 und 1,24 Gew.-% Na_2O , bezogen auf das fertige Gemenge, im Erhitzungsmikroskop.

Die Bilder 9 und 10 zeigen, daß im rechten Teil der Diagramme die Temperaturen von Sinterpunkt und Halbkugelpunkt der Mischungen bei wesentlich niedrigerer Temperatur als die der Ausgangsstoffe liegen und die Temperaturdifferenz zwischen Sinterpunkt und Halbkugelpunkt gering ist. Diese Eigenschaft macht solche

Tabelle 7. Technologische Werte einer Wandfliesenmasse, hergestellt unter Verwendung von vermahlenem Calumite

Brennbedingungen	Industrie-Tunnelofen Kegel 3a angebogen Brenndauer insgesamt 40 h
Brennschwindigkeit	< 1 %
Biegebruchfestigkeit	170 kp/cm ²
Feuchtigkeitsdehnung	< 0,01 %
24 h Lagerung bei 20 °C	17 %
Farbe, Remissionsgrad FMY	72

Mischungen besonders geeignet zum Erschmelzen von Gläsern. Dagegen liegen im linken Bereich der Bilder 9 und 10 Sinterpunkt und Halbkugelpunkt weiter auseinander, wobei der Sinterbeginn dennoch deutlich unter dem der Ausgangskomponenten liegt. Entsprechend dem breiten Sinterintervall eignen sich solche Rohstofftypen besonders zur Herstellung von keramischen Erzeugnissen. Die Erprobung eines Masseversatzes für Wandfliesen folgender Zusammensetzung (in Gew.-%): 50 Anorthosit (Typ Portanit VP 348 calciniert, vermahlen); 25 Calumite, vermahlen; 15 Ton und 10 Cristobalit W 0010 erbrachte die in Tabelle 7 aufgeführten technologischen Werte.

In vermahlener Form eignet sich damit Calumite in Kombination mit dem Rohstoff Anorthosit zur Herstellung von Wandfliesenmassen.

6. Schlußbemerkung

Die in dieser Arbeit über Calumite mitgeteilten Feststellungen und Forderungen stammen von einer Vielzahl von Beobachtungen aus der Praxis der Glasproduktion. Es können keine Garantien dafür übernommen werden, daß die gleichen Resultate immer wieder erreicht werden.

7. Literatur

- [1] Althof, F.: Die Verwendung von Hochofenschlacke zur Glasfabrikation. *Glashütte* 63 (1933) S. 604 – 606. [Ref. *Glastechn. Ber.* 11 (1933) S. 418.]
- [2] Babic, D.: Hochofenschlacke für Verpackungsglas. 1974.
- [3] Barsons, C. E.: USA.-Pat.-Nr. 1522697. 1925. Glass from blast furnace slag.
- [4] Barsons, C. E.: USA.-Pat.-Nr. 1551616. 1925. Slag in glass manufacture.
- [5] Basore, C. A.: A transparent aluminium glass from blast furnace slag. *Bull. Alabama polytechn. Inst.* 24 (1931) Nr. 7, S. 5 – 35. [Ref. *Glastechn. Ber.* 11 (1933) S. 335.]
- [6] Basore, C. A.: Making good glass from blast furnace slag. *Chem. metall. Engng.* 38 (1931) S. 701.
- [7] Basore, C. A. und Hull, L. H.: Technical and economic features in the utilization of blast furnace slag in glass manufacture. *Bull. Alabama polytechn. Inst.* 29 (1934) Nr. 6, 51 S. [Ref. *Glastechn. Ber.* 13 (1935) S. 98.]
- [8] Bauermeister, F.: Auflösungsverhalten tonerdhaltiger Rohstoffe in der Glasschmelze. *Techn. Univ. Clausthal, Fak. f. Bergbau, Hüttenwes. u. Maschinenwes., Dr.-Ing.-Diss.* v. 27. 11. 1974. (Auszugsweise veröff. in: *Glastechn. Ber.* 50 (1977) Nr. 2, S. 35 – 44.)
- [9] O. Verf.: Blast furnace slag and the glass industry — an alternative source of alumina. *Ind. Minerals* (1971) Sept.
- [10] Bondarew, K. T.; Golius, T. J.; Minakow, W. A. u. a.: DBP.-Nr. 1696070. Kl. 32b, Gr. 3/22. Pat. ab 7. 2. 1968, ausgeg. 7. 3. 1974. Unter Verwendung von Hochofenschlacke herstellbares, thermisch entglasbares Glas mit niedriger Kristallisationstemperatur, insbesondere in Form eines kontinuierlichen Bandes, sowie Glaskeramik aus diesem Glas. [Ref. *Glastechn. Ber.* 47 (1974) 74P0127.]
- [11] Cable, M.: Developments in glass melting. The scientific background. *Glastechn. T.* 29 (1974) S. 11 – 20. [Ref. *Glastechn. Ber.* 48 (1975) 75R0914.] Dieselbe Arbeit siehe auch in: *Silikat-J.* 14 (1975) S. 173 bis 176, 178 – 182.
- [12] Ellern, G. A.; Chernyakova, R. M.; Pavlushkin, N. M. u. a.: Über die Möglichkeit des teilweisen Austausches von Alkali durch Hochofenschlacken in Glasgemengen. (Orig. russ.) *Trudy Inst. Moskv., chim.-technol. Inst.* 59 (1969) S. 25 – 29.
- [13] Enequist, E. W.: USA.-Pat.-Nr. 1403752. 1922. Glass from basic soda slag.
- [14] Evans, R. H.: DBP.-Nr. 2300513. Kl. C03C, Gr. 1/00. Pat. ab 5. 1. 1973, ausgeg. 19. 8. 1976. Verfahren zur Herstellung von Hochofenschlacke vergleichmäßiger Zusammensetzung, die insbesondere zur Glasherstellung verwendet werden soll. [Ref. *Glastechn. Ber.* 49 (1976) Nr. 10, 76P0131.]
- [15] Gago Garcia, R.: Blast furnace slag as a raw material in the glass making process. In: O. Verf.: *Symposium sur l'élaboration du verre (fusion et affinage)*. Madrid, 11 – 14 septembre 1973. C. r. Charleroi: Union Scientifique Continentale du Verre 1974. S. 257 – 276. [Ref. *Glastechn. Ber.* 49 (1976) Nr. 1, 76R0068.]
- [16] Grebe, K.: Ein keramisches Erzeugnis aus Hochofenschlacke. *Stahl u. Eisen* 87 (1967) S. 389.
- [17] Grootte, P. de: Note sur l'emploi du laitier dans une fabrication de carreaux céramiques. *Silic. ind.* 16 (1951) S. 125 – 128.
- [18] Guttman, A.: Die Verwendung von Hochofenschlacken. 2. Aufl. Düsseldorf: Verl. Stahl Eisen 1934. [Ref. *Glastechn. Ber.* 12 (1934) S. 295.]
- [19] Higginbotham, G.: The use of continental slags as batch ingredients for white soda-lime-silica glasses. *Brit. Glass Ind. Res. Assoc.* 1971. G/71/4.



- [20] Hinz, W.: Silikate. Bd. 2. Berlin: VEB Verl. Bauwesen 1971. [Ref. Glastechn. Ber. 45 (1972) R72-1071.]
- [21] Hopkins, R. W. und Manring, W. H.: Factors influencing control of color in amber glasses. *Glass Ind.* 34 (1953) S. 251 – 254, 276.
Dieselbe Arbeit siehe auch in: *Ceram. Ind.* 61 (1953) Nr. 6, S. 78 – 79; 62 (1954) Nr. 2, S. 79, 90. [Ref. Glastechn. Ber. 28 (1955) S. 440.]
- [22] Hopkins, R. W.: Brit.-Pat.-Nr. 1141529. 1964. Manufacture of amber glasses.
- [23] Hopkins, R. W.: DBP.-Nr. 1596754. Kl. 32b, Gr. 1/10. Pat. ab 6. 4. 1966, ausgeg. 23. 11. 1972. Verfahren zur Herstellung eines bernsteinfarbenen Glases mit vorherbestimmtem Farbton unter Verwendung einer Hochofenschlacke. [Ref. Glastechn. Ber. 46 (1973) 73P0092.]
- [24] Keil, F.: Hochofenschlacke. 2. Aufl. Düsseldorf: Verl. Stahlisen 1963. [Ref. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 170.]
- [25] Kitaigorodskii, I. I. und Karev, I. P.: Glasschmelzen im Betrieb unter Anwendung von Hochofenschlacke. (Orig. russ.) *Keram. i Steklo* 6 (1930) S. 282 – 284. [Ref. Glastechn. Ber. 9 (1931) S. 410.]
- [26] Kitaigorodskii, I. I. und Karev, I. P.: Glasschmelzen in der Wanne unter Verwendung von Hochofenschlacke. (Orig. russ.) *Keram. i Steklo* 6 (1930) S. 465 – 466. [Ref. Glastechn. Ber. 10 (1932) S. 45.]
- [27] Maretheu, A. und Miny, J.-C.: Utilisation de laitiers sidérurgiques pour la fabrication de carreaux de faïence. *Ind. céram.* (1969) S. 405 – 414.
- [28] Monks, J. R. jr.: USA.-Pat.-Nr. 3150991, 29. 9. 1964. Glass melting method. [Ref. Glastechn. Ber. 38 (1965) S. P 38.]
- [29] Pavlushkin, N. M. und Chernyakova, R. M.: Future use of slags in glass products. In: O. Verf.: III. Wissenschaftlich-technische Konferenz Glas und Feinkeramik in Varna 1970.
- [30] Persson, R.: Blast furnace slag as a raw material for glass melting and refining. *Glass Ind.* 47 (1966) S. 537 – 539, 583 – 584. [Ref. Glastechn. Ber. 41 (1968) S. 196.]
- [31] Quarzwerke Köln: OS.-Nr. 2256152. Kl. 80b, Gr. 20/01; Kl. 32b, Gr. 1/00. Pat. ab 16. 11. 1972, Offenleg. 12. 6. 1974. Silikatischer Rohstoff für Glas und Keramik. [Ref. Offenlegungsschriften u. ausld. Pat. 1974, Nr. 2, S. P 89.]
- [32] Rezenko, G. V. und Thunina, L. A.: Investigation of glass formation in a slag-containing batch. *Glass and Ceram.* 28 (1971) S. 284 – 288. [Ref. Glastechn. Ber. 47 (1974) 74R0012.]
- [33] Schätzer, L.: Verwendung von Hochofenschlacken bei der Herstellung von Steingutwandfliesen. *Glas-Email-Keramo-Techn.* 20 (1969) S. 317. Gekürzte deutsche Übers. v. [27].
- [34] Schejbal, F.; Skudelny, D. und Wolf, W.: Anwendungstechnische Erprobung von Anorthosit und Calumite in Wandfliesenmassen. Quarzwerke Köln GmbH: Unveröff. Ber. 1974.
- [35] Schwiete, H.-E.; Höfgen, H. und Bleckmann, H.: Untersuchung über die Verwendungsmöglichkeiten von Hochofenschlacke als Rohstoff in der keramischen Industrie. *Keram. Z.* 23 (1971) S. 263 – 266.
- [36] Shaw, F.: The use of calumite as a batch ingredient for white soda-lime-silica glasses. *Brit. Glass Ind. Res. Assoc., Techn. Note No.* 124. 1969.
- [37] Simham, R.: Sulphate-sulphide reactions in melting and fining of a soda-silica glass. *Univ. Sheffield, Thesis.* 1973.
- [38] Simpson, W.: Improved refining of glass by treated blast furnace slag. *Glass* 52 (1975) S. 269, 272. [Ref. Glastechn. Ber. 50 (1977) Nr. 2, 77R0200.]
- [39] Simpson, W.: Calumite slag as a glassmaking raw material for the increase of furnace productivity. *Glass Technol.* 17 (1976) Nr. 1, S. 35 – 40. [Ref. Glastechn. Ber. 50 (1977) Nr. 2, 77R0184.]
- [40] Wood, K.: OS.-Nr. 2253991. Kl. 32b, Gr. 1/02. Pat. ab 3. 11. 1972, Offenleg. 10. 5. 1973. Verfahren zur Herstellung eines für die Glasherstellung brauchbaren Werkstoffes aus Hochofenschlacke. [Ref. Offenlegungsschriften 1973, Nr. 2, S. P 41.]
- [41] Wright, J. W.: Some practical aspects of seeds and fining. *Glass Ind.* 36 (1955) S. 637, 650 – 651. [Ref. Glastechn. Ber. 29 (1956) S. 369.]

77R0789