

Vera Nießen



**Konfektionierung von
Rohstoffmengen der
Glasindustrie mit dem Ziel
einer Steigerung der
Umsatzgeschwindigkeit**

Konfektionierung von Rohstoffgemengen der Glasindustrie mit dem Ziel einer Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch-Westfälisch Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Vera Maria Nießen, Master of Science RWTH

aus Mönchengladbach

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Conradt

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil Joachim Deubener

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christian Roos

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Danke

Diese Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen University. Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen durch ihre Hilfe und Unterstützung beigetragen.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Conradt für die Möglichkeit über ein interessantes Forschungsthema zu promovieren, die vielen hilfreichen Diskussionen und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Dadurch ermöglichten Sie mir, mich sowohl fachlich als auch persönlich weiterzuentwickeln.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Deubener und Prof. Dr. rer. nat. Christian Roos danke ich für ihr Interesse an meinem Forschungsthema und die Übernahme des Korreferats.

Ein herzlicher Dank gilt allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Gesteinshüttenkunde: Michaela Steffens danke ich für die Antworten auf jede organisatorische Frage und ihre vielen lieben Ratschläge. Bei Tanja Mund, Lena Poqué, Jennifer Spitz und Marion Kötter bedanke ich mich für diverse Analysen mit und ohne CO₂, sowie bei Petra Schott für die ein oder andere XRD-Messung und das Suchen nach der Nadel im Heuhaufen. Der Werkstatt unter der Leitung von Herrn Kaminski und Herrn Pletz danke ich für die vielen großen und kleinen Dinge, die sie für mich realisiert haben. Meinen studentischen Hilfskräften Fritz Matten, Jürgen Lenger, Derya Deniz und Assaf Keshet möchte ich für die umfangreiche Unterstützung im Labor und die ausdauernde Unterstützung bei meinen vielen Experimenten danken.

Vielen Dank vor allem an Dr. rer. nat. Andreas Prange für die Chance, als studentische Hilfskraft am GHI zu starten und die viele Unterstützung, auch in so manch kritischer Phase. *“Oh la la ma chérie”* – ein riesiger Dank gilt dem grandiosen Team an Doktoranden der Glasabteilung. Mit und vor allem durch Euch, liebe Katharina, Kirsten, Klara, Swantje, Barbara und lieber Simon, wird die Doktorandenzeit eine unvergessliche Zeit für mich bleiben. Erwähnenswert sind hierzu nicht nur die vielen fachlichen Diskussionen, sondern auch und im Besonderen das ein oder andere Feierabendbier, der viele Kaffee, die gemeinsamen Dienstreisen und die daraus entstandenen Freundschaften. Vielen lieben Dank sage ich Dir, liebe Katharina, für die Unterstützung die vielen konfuse Ideen und so manch irreführende Aussage zu einem sinnvollen roten Faden zu verknüpfen und natürlich für die Korrektur. Dir, liebe Klara, danke ich für die tolle Bürogemeinschaft 301 und so manchem Frustkaffee. Der „neuen“ Doktorandengeneration wünsche ich viel Erfolg und viele tolle Erfahrungen am GHI.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie: Meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen für ihre liebevolle und unermüdliche Unterstützung, das Ziel der Promotion zu erreichen. Ohne Eure Hilfe, die vielen guten Ratschläge und vor allem den Glauben an mich, wäre es nicht möglich gewesen. Meinem Mann Andre danke ich für seine Liebe, das Vertrauen in mich und die Ausdauer, mich in so manch stressiger Phase zu ertragen. Ihr habt immer die richtigen Worte gefunden, mich aufzubauen, mir bei Entscheidungen zu helfen und für alles eine Lösung zu finden. Meinen wundervollen Töchtern Mara und Anna danke ich für ihre bedingungslose Liebe und Geduld. Ihr seid das Wichtigste für mich!

Aus Platzgründen konnten leider nicht alle Personen aufgezählt werden, die mich im Rahmen meiner Arbeit unterstützt haben, denen dennoch ein großer Dank gilt.

DANKE!

Für Mara und Anna

Kurzfassung

Die Konfektionierung von Rohstoffen erfolgt meist mit dem Ziel einer Umsatzsteigerung dieser zur Glasschmelze. Dieser Arbeit liegt die Idee zugrunde, ein Gemenge mit schnellerer Umsatzgeschwindigkeit zu erzeugen, basierend auf dem Ansatz von Niggli aus dem Jahr 1913 und der Beobachtung, dass die gesamte Menge an Kalkstein und Dolomit in Kombination mit Soda zu einer niedrigviskosen Salzsammelze unterhalb von 950 °C reagiert. Die Bildung dieses Doppelcarbonates tritt auch in einem konventionellen Gemenge auf, wobei dies nur eine Nebenreaktion ist. Die Bildung dieses Doppelcarbonates kann auf verschiedene Art und Weisen realisiert werden: Zum einen mittels Einbringung des Doppelcarbonates als neuen, optimierten Rohstoff oder zum anderen über die Vorbehandlung von Rohstoffen anhand einer segmentierten Strategie. In dieser Arbeit liegt der Hauptaugenmerk auf der Herstellung mittels Schmelzroute. Dieses so neugenerierte Doppelcarbonat wird aus thermodynamischer und kinetischer Sicht charakterisiert. Hierbei gilt es die anhand von theoretischen Daten exotherme Bildung des Doppelcarbonates auch experimentell zu verifizieren. Mittels der thermodynamischen Analyse zeigt sich, dass zur Herstellung von 1 t Glas sowohl für ein Referenzgemenge als auch für ein optimiertes Gemenge die Nutzwärme H_{ex} im Intervall 610 ± 3 kWh/t liegt. Das $\pm$ ergibt sich dabei aus der Unsicherheit, mit der die Bildungsenthalpien realer Rohstoffe berechnet werden können. Insbesondere das H° eines realen Dolomits, der im Referenzgemenge, nicht aber im Gemenge versetzt mit Doppelcarbonat vorkommt, kann um $\pm 1-2$ % schwanken. Anhand von kinetischen Berechnungen und Experimenten wird die Reaktionsordnung der CO_2 -Freisetzung des neuen Doppelcarbonates auf ~ 1 bestimmt. Der konventionelle Rohstoff ist im Gegensatz zum optimierten Rohstoff schneller in der Umsetzung, wobei sich dieser zum reaktionshemmenden Calciumoxid zersetzt. Ein Doppelcarbonat hingegen reagiert zu einer carbonatischen Schmelze. Die Umsetzung zur Schmelze nimmt einen Bruchteil an Zeit mehr in Anspruch, als die zuvor genannte Zersetzung, beschleunigt dafür jedoch die Weiterreaktion mit den übrigen Reaktanden. Dieser neue Rohstoff wird experimentell zunächst mittels Röntgenbeugung und Röntgenfluoreszenz charakterisiert und im Weiteren dann mittels einer Up-Scaling-Methode in einem Probenmaßstab von mg bis hin zum 10 kg Bereich als Teil eines Gemenges untersucht. Als Ergebnis kann eine signifikante Umsatzsteigerung verzeichnet werden. Hierbei kann ein Gemenge industrieller Zusammensetzung versetzt mit diesem Doppelcarbonat eine Zeitersparnis von 10 % erreichen. Weiterhin hat sich gezeigt, dass ein Gemenge mit Doppelcarbonat bereits 60 K unterhalb der Temperatur eines konventionellen Gemenges vollständig erschmolzen ist.

Abstract

The failoring of raw materials is driven by the intention to increase the conversion rate of those to a glass melt. In the current work the development rests on an earlier finding by Niggli 1913, and on the observation that the entire amount of limestone and dolomite in a batch can be liquefied by a reaction with soda ash to a salt-like low-viscosity melt below 950 °C. The optimized carbonate can be realized in different ways, e.g., by introducing double carbonate as a novel raw material from the start, or by segmented batching strategies. The new raw material is manufactured by melting sodium carbonate and limestone. This generated double carbonate is characterized thermodynamically newly and kinetically. First, with the help of data out of literature, the exothermal formation of the double carbonate could be verified. As another result of the thermodynamical analysis, it can be shown that for the production of 1 t of glass for a reference batch as well as for a batch including the double carbonate the specific heat H_{ex} is about 610 ± 3 kWh/t. The $\pm$ is based on the uncertainties of the calculation of the enthalpy of formation for the different raw materials. Particularly the H° of a natural Dolomite, which is used in the reference batch not in the batch with double carbonate, can deviate $\pm 1\text{-}2\%$. Another interesting question is the rate determining mechanism of this accelerated batch melting, which can be identified with measurement to get the reaction order of the CO_2 -release of the double carbonate as about ~ 1 . The formation of the double carbonate is an exothermic reaction. In comparison the conversion of a conventional limestone is faster than a double carbonate, but the limestone decomposes to calcium oxide, which constrains the following reactions. However, the double carbonate reacts to a salt-like carbonate melt. The conversion to a salt-like melt needs a few seconds more of time, but in general the reaction with the other raw materials to a glass melt is accelerated. The double carbonate is characterized by using X-ray diffraction and is then tested in a batch by using an up-scaling method from mg to kg range. A significant acceleration is seen at scales stretching from the grain-to-grain to the 10 kg range. As a result it can be reported that a significant increase of the conversion rate can be realized. Therefore a batch with double carbonate melts about 60 K lower than a batch of conventional raw materials, and within 10 % less time.

Inhaltsverzeichnis

Danke	I
Kurzfassung.....	IV
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis.....	IX
Symbolverzeichnis.....	X
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik.....	4
2.1 Bildung früher carbonatischer Erstschnelzen	5
2.1.1 Druckabhängigkeit der Schmelzbildung	8
2.1.2 Einstellung eines idealen Prozessfensters	12
2.2 Bildung von Alkali- und Erdalkalisilicaten	15
2.2.1 Einfluss von Natriumsilicaten auf die Umsatzgeschwindigkeit	15
2.2.2 Einfluss von Calciumsilicaten auf die Umsatzgeschwindigkeit.....	15
2.2.3 Einfluss der Silicate	16
2.3 Prozessrelevante Aspekte und Vorbehandlungsarten zur Konfektionierung eines Gemenges	19
2.3.1 Einfluss der Korngröße auf das Aufschmelzverhalten.....	19
2.3.2 Imprägnierung des Gemenges.....	20
2.3.3 Verpressung.....	20
2.3.4 CaCO ₃ -Zersetzung.....	21
3 Theoretischer Teil	23
3.1 Bildung des Doppelcarbonates Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	23
3.1.1 Abschätzung der Bildungsenthalpie und –entropie anhand von Gleichgewichtsreaktionen aus Literaturdaten.....	23
3.1.2 Abschätzung der Bildungsenthalpie und –entropie mittels Dehydratation	27

3.1.3	Abschätzung der Standardbildungsenthalpie und –entropie mittels Kationen-Austausch	29
3.1.4	Zusammenfassende Darstellung zur Bildung des Doppelcarbonates ..	30
3.2	Thermodynamik.....	31
3.2.1	Energiebilanz eines konventionellen Gemenges vs. Gemenge mit Doppelcarbonat	32
3.3	Bestimmung der Reaktionsordnung	34
4	Experimenteller Teil	36
4.1	Optimierungsansätze	36
4.1.1	Optimierungsansatz I	36
4.1.2	Optimierungsansatz II	38
4.2	Gemengevorbehandlung mittels Agglomeration von Rohstoffen	38
4.3	Einsatz von Doppelcarbonat	40
4.3.1	Herstellung des Doppelcarbonates	40
4.4	Verifikation des Einsatzes eines Doppelcarbonates mittels Up-Scaling	41
4.4.1	Grundlegende Analysemethoden.....	42
4.4.2	Mikro-Skala	42
4.4.3	Meso-Skala	43
4.4.4	Makro-Skala	46
4.4.5	Industrielle-Skala.....	47
4.5	Zusammenhang der ausgewählten Analysemethoden.....	54
4.6	Versuchsplan	55
4.6.1	Vorversuche	56
4.6.2	Hauptversuche	56
5	Ergebnisse und Diskussion.....	58
5.1	Charakterisierung des Doppelcarbonates	58
5.1.1	Ergebnisse der XRF-Analyse	58
5.1.2	Ergebnisse der XRD-Analyse.....	60
5.1.3	Ergebnisse der DTA-TG Analyse	61
5.1.4	Analyse der Kinetik der CO ₂ -Freisetzung bis 1200 °C	64

5.2	Vorversuche	67
5.3	Hauptversuche	73
5.3.1	DTA-TG.....	73
5.3.2	TOMMI	75
5.3.3	Batch-Free Time	75
5.3.4	Elektrische Leitfähigkeit	78
5.3.5	10 kg-Test	79
5.4	Patent.....	81
5.5	Alternative Herstellungsmethoden.....	83
6	Zusammenfassung und Ausblick	91
7	Literaturverzeichnis.....	95
8	Abbildungsverzeichnis	100
9	Tabellenverzeichnis	104
10	Anhang	107
10.1	Daten zur thermodyn. und kin. Bestimmung des Doppelcarbonates	107
10.1.1	Molare Massen.....	107
10.1.2	Thermodynamische Daten	108
10.1.3	DTA-TG.....	111
10.2	Optimierungsansatz I.....	111
10.3	Hauptversuche.....	112
10.3.1	XRF	112
10.3.2	DTA-TG.....	113
10.3.3	TOMMI	116
10.3.4	Batch-Free Time	117
10.3.5	Elektrische Leitfähigkeit	118
10.3.6	10 kg – Test	119

Abkürzungsverzeichnis

BFT	Batch-Free Time
C	Kalkstein
CM	Kalksteinmehl
DC	Zweikomponentiges Doppelcarbonat aus Soda und Kalkstein (synth.)
DC-MEAN	Dreikomponentiges Doppelcarbonat bestehend aus Soda, Kalkstein und Dolomit
DDC	Soda-Dolomit-Doppelcarbonat
LDC	Soda-Kalkstein-Doppelcarbonat
N	Soda
S	Sand
XRD	Röntgenbeugungs - Analyse
XRF	Röntgenfluoreszenz - Analyse

Symbolverzeichnis

A	Frequenzfaktor	[dimensionslos]
d	Durchmesser	[m]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
E _A	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
H°	Standardbildungsenthalpie	[kJ/mol]
H _f	Bildungsenthalpie	[kJ/mol]
H _r	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
H _{in}	Spezifischer Wärmeverbrauch	[kWh/t]
H _{ex}	Theoretischer Wärmebedarf (Nutzwärme)	[kWh/t]
ΔH° _{chem}	Standard Bildungswärme des Glases aus den Rohstoffen	[kWh/t]
G°	Standard-Gibbs-Energie	[kJ/mol]
M	Molare Masse	[g/mol]
n	Reaktionsordnung	[dimensionslos]
p	Druck	[bar]
p _r	Durchsatz	[t/h]
P _{in}	Eingetragene Leistung	[kW]
P _{ex}	Entnommene Leistung	[kW]
P _{loss}	Kumulative Leistung	[kW]
q	Heizrate	[K/min]
R	Ideale Gaskonstante	[J/(mol·K)]
S°	Standardentropie	[J/(mol·K)]
T	Temperatur	[K oder °C]
t	Zeit	[s oder min]
α	Reaktionsumsatz	[dimensionslos]
ρ	Dichte	[g/cm ³]
ρ _r	Spezifische Widerstand	[Ω cm]
κ	Elektrische Leitfähigkeit	[1/(Ω cm)]

1 Einleitung

Die immer wieder aufkommenden Forderungen der Gesellschaft nach evolutionärem oder revolutionärem Fortschritt sind der Ansporn für die Forschung. Formuliert man diese Ansprüche in Fragestellungen und bezieht diese auf die Produktion von Glas, so lautet das grundsätzliche Ziel, die Effizienz einer Produktion zu steigern bzw. die Kosten hierfür zu senken. Die Umsetzungen solcher Lösungsansätze bedürfen teils einer grundlegenden Veränderung der bisherigen Strukturen und Abläufe. Die Erneuerungen können sich einerseits auf die Rohstoffe, die Energieträger andererseits auf die Schmelzaggregate bzw. die Technik der Produktion beziehen. In den folgenden Kapiteln wird hauptsächlich auf eine Optimierung der Rohstoffe eingegangen. Dabei wird zunächst eine Konfektionierung ebendieser Rohstoffe in Betracht gezogen.

Eine Konfektionierung von industriellen Gemengen für die Glasproduktion kann über verschiedene Ansätze erfolgen. Als eine Möglichkeit zeigt sich die Optimierungsvariante I, bei der die Rohstoffbasis aufgrund von Qualität und Verfügbarkeit hinsichtlich Kosteneinsparungen zu gleichbleibenden Schmelzkonditionen variiert wird. Ein weiterer Optimierungsansatz II, welcher der Grundgedanke für die folgenden Kapitel ist, basiert auf der Anpassung bzw. Veränderung der Rohstoffe an die Bedingungen des Schmelzprozesses. Hierbei gilt es die Glaszusammensetzung nahezu unangetastet zu lassen, um nachteilige Veränderungen des Produktes zu vermeiden, dem Qualitätsanspruch zu genügen und dennoch die Effizienz des gesamten Prozesses zu steigern.

Diesen Ambitionen folgend, ist das Ziel der hier vorliegenden Arbeit die Konfektionierung von Rohstoffgemengen der Glasindustrie mit dem Ziel einer Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit und/oder einer Energieersparnis. Die Energieersparnis kann erreicht werden einerseits durch eine Senkung des intrinsischen Wärmeumsatzes $\Delta H^{\circ}_{\text{chem}}$ oder des Wärmehaltes der Schmelze ΔH_T oder andererseits durch Erhöhung des wärmetechnischen Wirkungsgrades der Anlage $\eta_{\text{ex}} = H_{\text{ex}}/H_{\text{in}}$. Dieser hängt von der Anlage und von der Umsatzgeschwindigkeit ab. Die in dieser Arbeit verfolgte Konfektionierung der Rohstoffe bezieht sich auf die Senkung des intrinsischen Wärmeumsatzes.

Verschiedene mittel- bis langfristige Ansätze sind hier zielführend. Wie bereits dargestellt, kann die Variation der Bezugsquellen als mittelfristige Lösung fungieren und verfolgt damit den Optimierungsansatz I. Hierbei sind vor allem Kriterien wie die Qualität und die Verfügbarkeit der Rohstoffe von großer Bedeutung und dürfen nicht außer Acht gelassen werden. Von besonderem Interesse sind dann wiederum die chemische Zusammensetzung, der Phasenbestand, der Kornhabitus bzw. die Korngrößenverteilung. Weiterhin sollten Aspekte wie das natürliche Vorkommen eines

Rohstoffes, der Transportweg oder die Bezugsbedingungen (als Haupt- bzw. Nebenkunde) bei diesen Abwägungen nicht vernachlässigt werden, da dies letztlich auf die Kosten einen erheblichen Einfluss hat.

Der Fokus für das oben genannte Ziel dieser Arbeit liegt auf der Konfektionierung von Rohstoffen für die Behälterglasindustrie. Hierbei werden Forschungen im System $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, welches die Hauptoxide eines Flach- und Behälterglases umfasst, durchgeführt. Die hier betrachteten Rohstoffträger dieses Systems sind Soda, Kalkstein und für den industriellen Gebrauch klassifizierter Sand (keine Reinprodukte oder Spezialchargen). Im Detail werden die Rohstoffe Kalkstein und Soda dahingehend vorbehandelt, dass sich eine carbonatische Schmelze bei niedrigen Temperaturen unterhalb von $950\text{ }^\circ\text{C}$ bildet. Der so hergestellte optimierte Rohstoff ist ein Doppelcarbonat $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und wird im Weiteren auch so betitelt und mit DC abgekürzt.

Das Grundprinzip zur Herstellung von Flach- und Behältergläsern ist seit langem bekannt und auch umgesetzt. Verfahren hierzu sind publiziert [1, 2]. Hierzu wird ein Glasgemenge mittels fossiler Brennstoffe oder elektrischer Energie zur Glasschmelze umgewandelt. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung ist, neben dem intrinsischen Wärmebedarf, entscheidend für die Höhe der tatsächlich eingesetzten Energie. Es gibt einige Patente, welche sich mit der Umsatzsteigerung und damit der Reduzierung an Energie zur Herstellung von Gläsern befassen. Eine Variante ist die Pelletisierung von Glasgemengen [3–5]. Eine weitere Möglichkeit ist, Bestandteile eines Glasgemenges in flüssiger Form einzusetzen [6].

Bisher ist die Auffassung weit verbreitet, dass durch die frühe Umsetzung von Erdalkalicarbonaten dem Schmelzprozess eine hemmende Kinetik aufgezwungen wird. Dies führt durch die frühe Zersetzung von Kalkstein und Dolomit zur Verdrängung der Erstschmelze. Durch diese Zersetzung umgeben sich die Kalkstein- und Dolomitmörner mit einer beständigen Oxidschicht, welche erst bei hohen Temperaturen und durch langsame Diffusionsschritte gelöst werden kann. Zur Vermeidung dieser Problematik wird eine Alkali-Erdalkali-Carbonat Schmelze mit einem Erdalkalicarbonatgehalt von 10 bis 62 Ma.-% eingesetzt [7, 8]. Diese Schmelze besteht aus einem Doppelcarbonat ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), welches in einem dem Schmelzprozess vorgelagerten Schritt hergestellt bzw. als eigenständiger Rohstoff dem Gemenge zugegeben wird.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse in der Literatur, ist zunächst der Ansatz verfolgt worden, die Schmelzroute dahingehend zu optimieren, dass anfänglich die Soda mit Silica in Verbindung gebracht wird und diese dann mit dem Calcium reagiert [3]. Eigene Forschungsarbeiten hierzu führten aber bisher zu keinem positiven Ergebnis bzw. zu keiner Effizienzsteigerung hinsichtlich des Gemengeumsatzes zur Schmelze. Daher wurde die Alternative verfolgt, die Schmelzroute dahingehend zu verändern, dass

zunächst Natrium- und Calciumcarbonat zu einem Doppelcarbonat bzw. einer Erdalkalischmelze umgesetzt werden. Die mögliche Existenz dieser Erdalkalischmelze wird bereits in früheren Arbeiten von Niggli [9] Anfang des 20. Jahrhunderts erwähnt, konnte damals jedoch nicht experimentell umgesetzt werden. In neueren Forschungen kann die Existenz bzw. Entstehung einer carbonatischen Schmelze experimentell belegt werden. Die Idee der Herstellung bzw. die Umsetzung eines solchen Doppelcarbonates mittels einer Schmelzroute basiert auf dem bereits 1913 entwickelten Phasendiagramm [9]. In Kapitel 2 wird diese Hypothese in Kombination mit weiteren früheren Ideen aufgearbeitet. Die Generierung, der etwaige Nutzen und die damit verbundene Umsatzsteigerung dieses optimierten und vorbehandelten Rohstoffes wird in den Kapiteln 3 bis 5 näher aufgeführt.

2 Stand der Technik

In den folgenden Kapiteln wird eine Übersicht über die früheren Forschungen zu carbonatischen Erstschnmelzen im System $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ und die Komplexität der Gleichgewichtsbeziehungen im System $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$ anhand von Forschungsergebnissen von Niggli, Kröger et al. und Kautz [9–11] gegeben.

Anhand des folgenden Phasendiagramms in Abbildung 1 kann verdeutlicht werden, dass Forschungen im Bereich der Gemengeschnmelze insbesondere in Bezug auf die Schmelztemperaturen von besonderem Interesse sind. Glasgemenge werden normalerweise in einem Temperaturbereich von 1300 - 1500 °C erschmolzen. Anhand des Diagramms ist ersichtlich, dass am ternären Eutektikum „O“ bereits bei 775 °C ein Bereich homogener Schnmelze auftritt. Daher gilt es zu klären, ob die bisher so hoch gewählten Temperaturen unabänderlich sind oder die bisherige Schnmelzprozessführung optimiert werden kann.

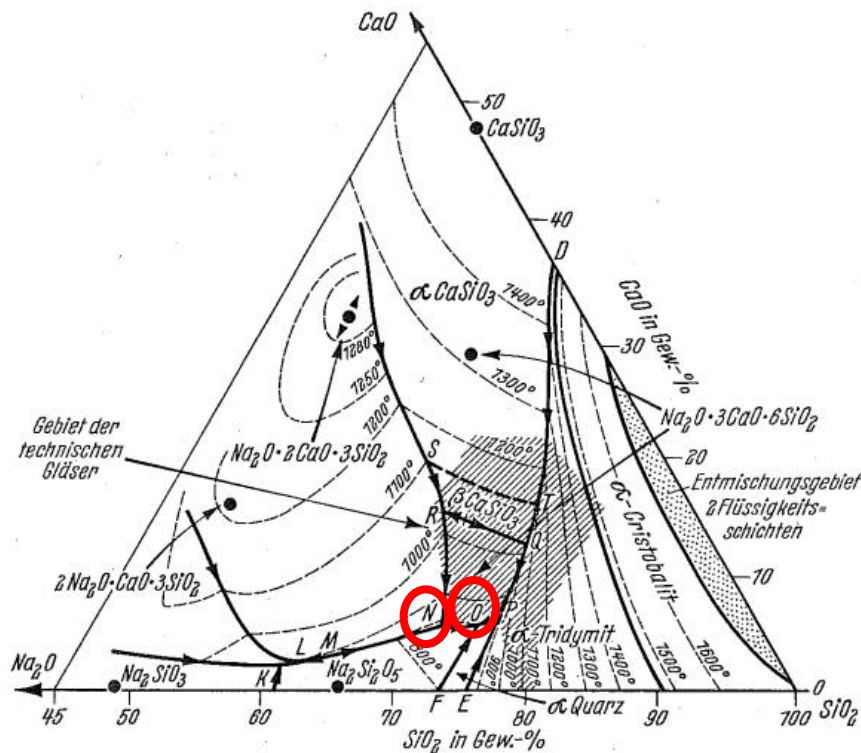


Abbildung 1: Schmelzdiagramm $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ (Teilstück); nach Morey und Bowen [10]; in rot Invariante mit niedrigen Schmelztemperaturen im Zusammensetzungsbereich industrieller Glasschnmelzen.

Aufgrund der oben genannten Fragestellung hinsichtlich der Schmelztemperaturen, gibt es die allgemein gültige Aussage, „daß die silikatbildenden Reaktionen bei der Gemengeerhitzung gegenüber der Karbonatdissoziation begünstigt sind“ [10]. Die dieser Arbeit zugrundeliegende Idee einer carbonatischen Erstschnmelze bedingt eine Vermeidung früher silicatbildender Reaktionen.

Alle in diesem Kapitel genannten Anteile von Oxiden, Phasen o.ä. sind, soweit nicht anders angegeben, stoffmengenbezogen.

2.1 Bildung früher carbonatischer Erstschnmelzen

Im Zusammenhang mit einer etwaigen Energieersparnis beim Einschmelzen industrieller Glasgemenge kann die frühe Bildung carbonatischer Schmelzen als eine Möglichkeit gesehen werden. Aus diesem Grund soll speziell das System $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ im Folgenden untersucht werden. Im Bereich einer äquimolaren Mischung von CaCO_3 und Na_2CO_3 kommt es zur Bildung eines Doppelcarbonates mit der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Die Bildung dieses Carbonates wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen beschrieben und mittels Abbildung 3 und Abbildung 5 dargestellt [9, 12].

Kautz [11] verweist darauf, dass ab 500 °C im System $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-CO}_2$ (mit Anwesenheit von MgO) als erstes Reaktionsprodukt das Doppelcarbonat $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ entsteht. Dieses Doppelcarbonat bildet bei 780 °C mit sodareichen Na-Ca-Mischkristallen ein Eutektikum und schmilzt bei 812 °C auf. Findet Magnesit anstellen von Dolomit Verwendung, kann sich $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ bilden. Generell sollen in diesem System Schmelzen schon ab 760 °C entstehen, wobei es sich um peritektische Reaktionen handelt; durch Festkörperreaktionen gebildete Na- und Na-Ca-Silicate. *„Daneben kommt das bereits erwähnte Eutektikum Doppelcarbonat-Na-Ca-Mischkristall in Frage“* [11]. Hierbei tritt die Hauptschnmelzbildung ab $T_{\text{m,Soda}} = 856$ °C auf.

Laut Smith [13] bildet sich das Doppelcarbonat als Festkörperreaktion aus einem äquimolaren Gemisch von Na_2CO_3 und CaCO_3 oberhalb von 300 °C. Mit steigender Temperatur läuft die Reaktion schneller ab. Als Grenztemperatur für die Zersetzung wird 600 °C in Luft und 750 °C in CO_2 -Atmosphäre angegeben. Etwas oberhalb von 750 °C wird mittels Röntgenbeugung (XRD) NaCO_3 und CaO detektiert, d. h. die Zersetzung hat eingesetzt. Generell hat die Atmosphäre keinen Einfluss auf die Bildung der Festkörperreaktion, wobei von Smith lediglich Luft, N_2 , CO_2 und He getestet wurden. Ein Vergleich mittels XRD von Gaylussit ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) und synthetisiertem Doppelcarbonat ergibt, dass sich Gaylussit zu Doppelcarbonat umwandelt. Dies hat zur Folge, dass durch diese Synthese ein stabiles oder zumindest metastabiles Doppelcarbonat entstehen kann [13].

Es gibt natürliche Vorkommen eines Doppelcarbonates, welche von McKie et al. [14] und Church et al. [15] angeführt werden. Diese wurden aufgrund von Vulkaneruptionen in Tansania an die Oberfläche gebracht. Laut McKie et al. [14] hat dieses Mineral die genaue Zusammensetzung $(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und ist als Mineral Nyerereit bekannt. Es gibt zusätzliche Informationen bezüglich der Dichte (2.541 g/cm^3), welche in neueren

Untersuchungen von Chopinet [16] für ein synthetisiertes Doppelcarbonat bestätigt wird. Ebenso erfolgt eine Unterscheidung von Tief- und Hochtemperaturstrukturen. Röntgenographische Untersuchungen der synthetisierten Probe haben folgende Parameter ergeben $a = 10.12$, $b = 8.76$, $c = 12.25$ Å, wovon sich das Mineral Nyerereit mit $a = 25.25$, $b = 8.81$, $c = 12.74$ Å unterscheidet [17]. Für diese Ergebnisse erfolgte eine hydrothermische Synthese des Doppelcarbonates mittels Lösung eines Gemisches aus Na_2CO_3 und CaCO_3 , etwa 30 mg in etwa 8 mg destilliertem Wasser und dann dauerhaftes Aufheizen ($T_{\text{max}} = 500$ °C) [17]. Für ein äquimolares Gemisch aus Na_2CO_3 und CaCO_3 ergibt sich laut Frankis für die Synthese folgende Reaktion:



Der folgenden Abbildung ist links zu entnehmen, dass es für diese Synthese ein Gleichgewicht entlang einer univarianten Linie gibt, während das synthetisierte Nyerereit oberhalb einer bestimmten Temperatur bei jedem Druck stabil zu sein scheint. Anhand dieser Befunde kann ein Phasendiagramm für dieses System zu jedem gewünschten Druck erstellt werden (Abbildung 2, rechts).

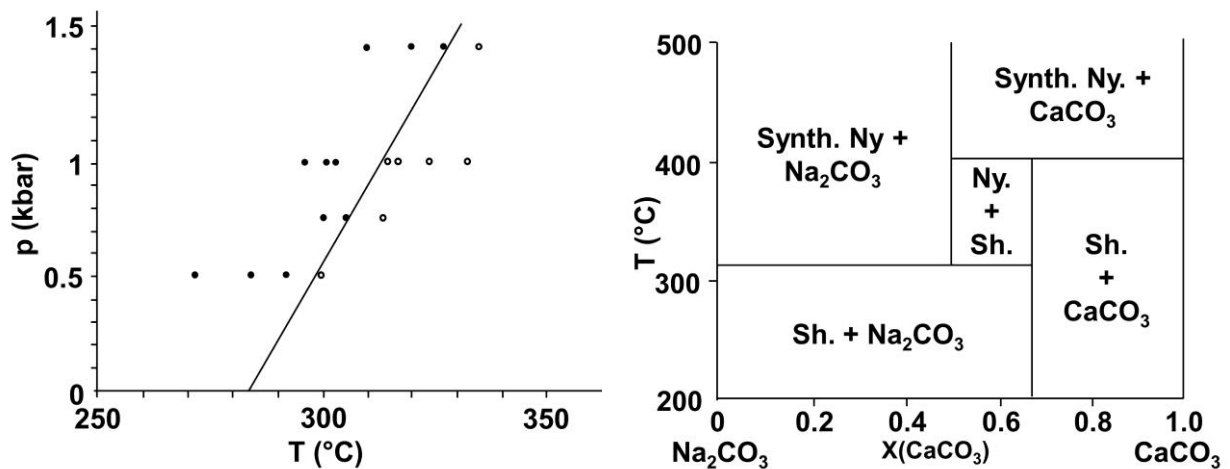


Abbildung 2: Temperatur-Druck-Beziehung für das Mineral Shortit + Na_2CO_3 und synthetisiertes Nyerereit (links), Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ bei $p(\text{H}_2\text{O}) = 1$ bar (rechts) mit Ny. = Nyerereit, Sh. = Shortit [17].

Laut Frankis scheinen die Phasen strikt stöchiometrisch vorzuliegen, was dem Diagramm rechts entnommen werden kann. Eine weitere wichtige Information ist die Angabe der molaren Entropie bei 600 K für das synthetisierte Nyerereit mit $S^\circ_{600} = 380.7$ J/(mol·K) [17].

Neuere Untersuchungen legen ebenfalls den Schluss nahe, dass bereits bei niedrigen Temperaturen ($T \sim 820$ °C) eine Carbonatschmelze entsteht. Chopinet und Gouillart [16] stellen in diversen Experimenten fest, dass bei Gemengen mit Quarz, Soda und Kalkstein (< 200 µm), die Soda bereits unterhalb der Temperatur, wo eine Reaktion mit

Quarz erwartet wird, verschwindet. Sie führen dies auf die Bildung einer Carbonatschmelze zurück. Die Eigenschaften dieser Schmelze sind annähernd die von $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ mit einer Dichte von $\rho = 2.54 \text{ g/cm}^3$. Die Autoren schließen auf die Entstehung einer Doppelcarbonatschmelze, welche im Weiteren mit Silica zu einer homogenen Silicatschmelze reagiert. Ein Absinken von Silica in der Schmelze wird aufgrund der ähnlichen Dichten verhindert, worin auch die Homogenität der Schmelze begründet ist. Mittels Experimenten konnte anhand von Literaturdaten (siehe oben) gefolgert werden, dass sich bei einer Temperatur von 800°C eine solche Doppelcarbonatschmelze bildet. Jedoch wurde hier betont, dass nur bei Versuchen mit aufbereitetem Kalkstein eine carbonatreiche Schmelze entsteht, das aber bei Versuchen mit größerem Kalkstein nicht aufgeschmolzenes CaO vorliegt. In neuesten Forschungen [18] wird ebenfalls auf die mögliche Bildung einer Doppelcarbonatschmelze eingegangen. Für das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ konnte eine solche Schmelze jedoch nie eindeutig nachgewiesen werden. Gouillart vermutet bei ihren Versuchen ebenfalls diese Schmelze in Bereichen, wo CaCO_3 und Na_2CO_3 in Kontakt kommen. Ebenso betont sie, dass diese Reaktionen zu einem beschleunigten Aufschmelzverhalten des Gemenges führen könnten. Gouillart [18] hat im Jahr 2012 in ihren Untersuchungen zum Einschmelzverhalten eines Gemenges das Hauptaugenmerk auf die ersten Festkörperreaktionen von Soda-Kalkstein-Quarz-Gemengen gelegt. Die Ergebnisse dieser Versuche ergaben, dass bereits einige Sodakörner unterhalb von 750°C aufschmelzen. Dieses Schmelzverhalten wiederum ist auch hinsichtlich der Bildung eines Doppelcarbonates von Interesse. In dieser Studie wird auf die Bildung eines möglichen Doppelcarbonates bestehend aus Na und Ca verwiesen. In Kombination mit Silica konnte diese Entstehung nicht nachgewiesen werden. Bisher ist ein etwaiger Nutzen dieses Doppelcarbonates nicht in Erwägung gezogen worden.

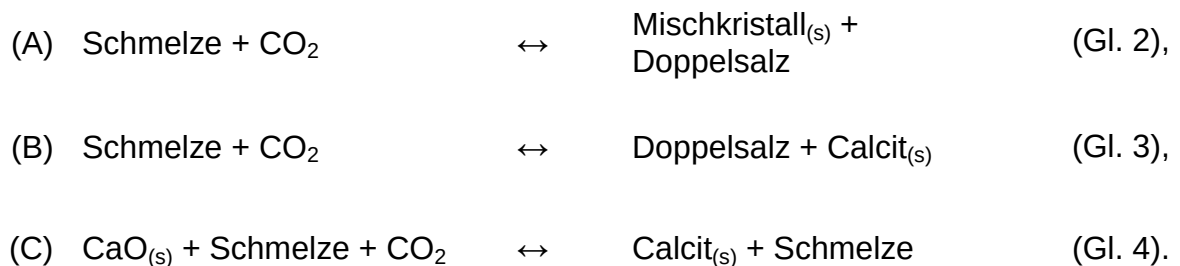
Das System $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CaCO}_3$ weist neben der bereits erwähnten stöchiometrischen Phase $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$, auch Shortit genannt, das ebenfalls bereits untersucht wurde, weitere Phasen auf. In Untersuchungen unter hohem Druck haben Gavryushkin et al. [19] weitere Phasen gefunden: $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$, $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ und $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$. Strukturanalysen all dieser Phasen sind bisher nur für $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ und $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ erfolgreich durchgeführt worden. Die Struktur des Doppelcarbonates ist nur teilweise bekannt. Es gibt drei verschiedene Wege das synthetisierte Doppelcarbonat herzustellen: hydrothermisch, thermisch über eine Festkörperreaktion oder aber mittels Dehydrierung des Mineral Gaylussite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) [19]. Zur Untersuchung der Struktur ist die hydrothermische Variante in Anlehnung an [17] durchgeführt worden. Röntgenographische Untersuchungen liefern die Daten $a = 10.0713$, $b = 8.722$, $c = 12.246 \text{ \AA}$, welche denen von Frankis beinahe entsprechen; als Kristallraumgruppe wird $\text{P2}_1\text{ca}$ angegeben.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass eine weitere und detailliertere Untersuchung dieses Systems aus physikalischer Sicht aufgrund der unerwarteten und frühen Festkörperreaktionen des Na_2CO_3 notwendig ist. Diese Reaktionen führen zu einem beschleunigten Aufschmelzverhalten des Gemenges. Aus chemischer Sicht sind einige Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht zu beobachten. Die lokale Heterogenität der ablaufenden Reaktionen erfordert hochauflösende optische Untersuchungen des Aufschmelzverhaltens dieses Systems. Die Bildung des Doppelcarbonates $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ist seit dem frühen 20. Jahrhundert von Interesse und konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden.

2.1.1 Druckabhängigkeit der Schmelzbildung

Die besonders relevanten Gleichgewichte in Soda-Kalk-Quarz-Schmelzen sind die Gleichgewichte zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase. Niggli [9] führte Versuche dazu im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2$ zwischen 900 - 1000 °C und bei einem CO_2 -Partialdruck von 1 atm durch. Der Ausgangsgedanke hierbei war, dass CaCO_3 bei einem Druck von 1 atm vor dem Schmelzen zu CaO und CO_2 zerfällt. Hingegen gibt es Daten, nachdem bei gleichem Druck erhebliche Mengen von CaCO_3 in Alkalicarbonatschmelzen gelöst werden, jedoch ohne CaO -Abscheidung. CaO hat eine geringe Löslichkeit in der Schmelze. Die CaO -Abspaltung ist ein analoger Vorgang zum Sieden von Gemischen und erfolgt dann, wenn der Dissoziationsdruck der Schmelze höher als der CO_2 -Umgebungsdruck (rund 1 atm) ist. Sieden ist in diesem Fall mit einer Kristallisation verbunden. Das Phasendiagramm in Abbildung 3 gilt bei konstantem CO_2 -Druck. Für ein präzises Phasendiagramm bedarf es einer noch genaueren Druckeinstellung [9].

Es kann festgehalten werden, dass der Schnittpunkt von Zersetzungs- und Löslichkeitskurve von CaCO_3 der Dissoziationstemperatur von CaCO_3 unter Atmosphärendruck entspricht. Gemäß Abbildung 3 gibt es Schnittpunkte von jeweils drei Vierphasenlinien:



Bei einem Temperaturabfall verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktionen nach rechts und bei einer Druckerniedrigung nach links.

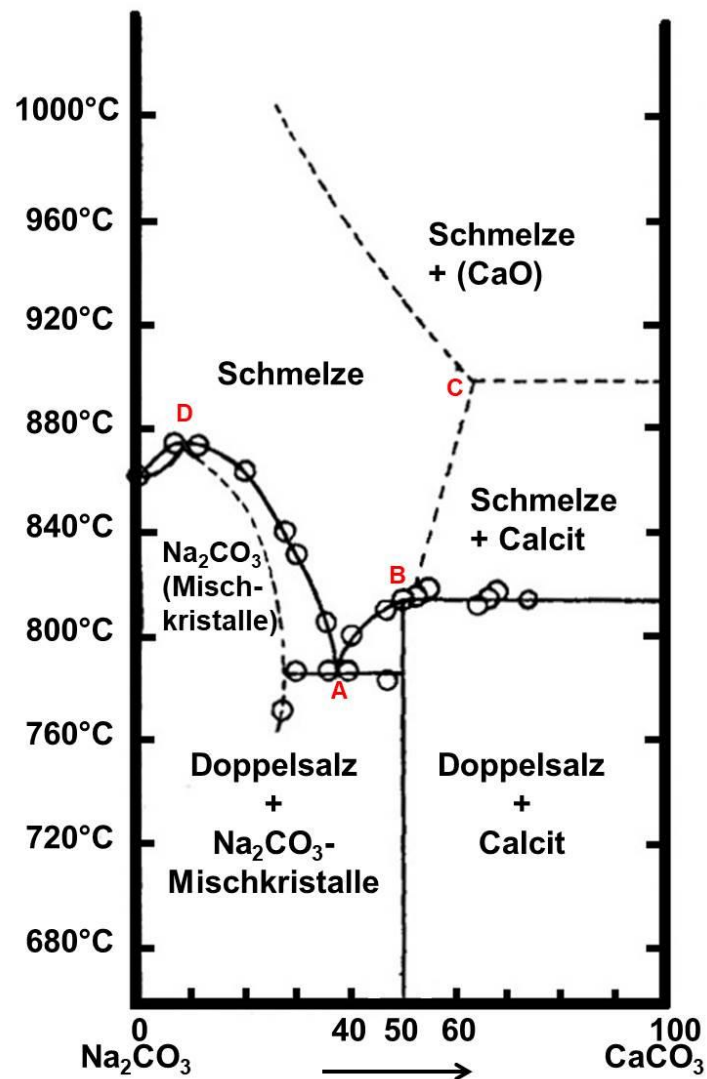


Abbildung 3: Phasendiagramm Na_2O - CaO - CO_2 beim Druck von 1 atm CO_2 [9].

Der Gleichgewichtsdruck für die Carbonatdissoziation ist temperaturabhängig [10]. Für die Zersetzung von CaCO_3 ist dieser so gering, dass sie bis etwa 900 °C kaum eine Rolle spielt. Entscheidend ist die Zersetzung des Doppelcarbonates, die nach verschiedenen Gleichgewichten ablaufen kann (Abbildung 4). Je höher der CO_2 -Atmosphärendruck ist, desto höhere Zersetzungstemperaturen sind erforderlich.

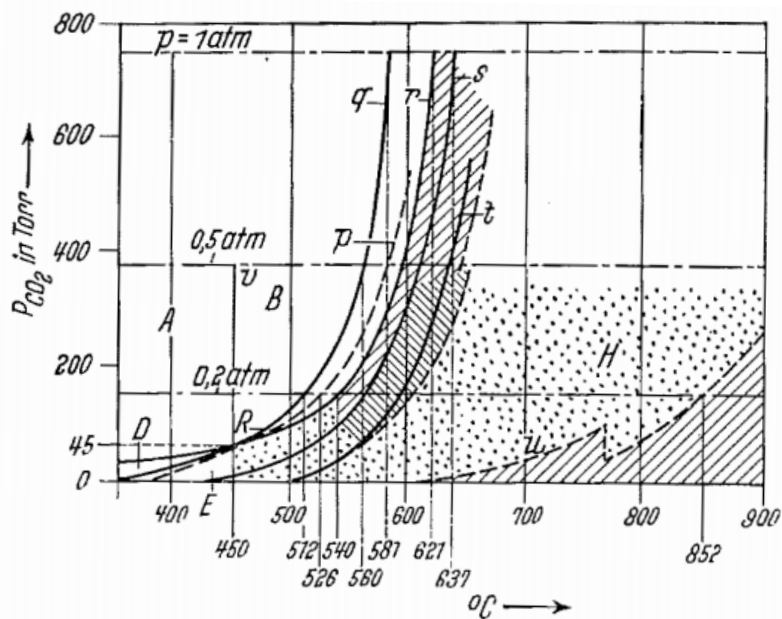


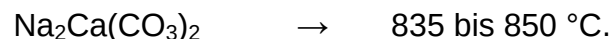
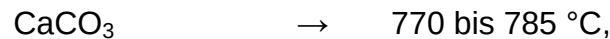
Abbildung 4: p-T-Diagramm der Gleichgewichte im System $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$ [20].

Die Dissoziationsdrücke des Doppelcarbonates folgen beispielsweise der Temperaturabhängigkeit von Kurve u. Die Kurven p, q, r und s zeigen die Gleichgewichtsbeziehungen für verschiedene Reaktionen, bei denen sich die bekannten ternären Silicate $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ und $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ bilden [20]. In einem weiteren Artikel veröffentlichten Kröger et al. [21] die Ergebnisse über die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k mit dem formelmäßigen Zusammenhang:

$$k \propto -\log p_{\text{CO}_2} \quad (\text{Gl. 5}).$$

Ebenfalls wird eine hervorgerufene Umsatzsteigerung von 5 - 20 % bei einer Druckminderung von 1 atm auf 0.2 atm beschrieben. Es kann nachgewiesen werden, dass im Falle einer Druckminderung die zugegebene Quarzmenge zu einem äquimolaren Soda-Kalkstein-Gemisch einen größeren Einfluss auf die Umsatzgeschwindigkeit hat bzw. die Abhängigkeit zwischen zugegebener Quarzmenge zu äquimolarem Soda-Kalkstein-Gemisch und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten stärker ist. Dies jedoch muss dahingehend revidiert werden, als dass diese Abhängigkeit wesentlich früher zum Tragen kommt als bei 1 atm CO_2 . Ein weiterer Punkt ist, dass „die für die Doppelkarbonat-Dissoziation bei einem Kohlendioxiddruck von 1/5 Atm. gemessenen Geschwindigkeitswerte“ denen entsprechen, „die sich aus der Temperaturabhängigkeit der bei $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ gemessenen Werte extrapolieren lassen“ [21].

Im Folgenden wird die Idee aus [10] diskutiert, wonach eine generelle Druckminderung auf Werte unterhalb 1 atm, damit einhergehend die des CO_2 -Partialdruckes, einen fördernden Einfluss auf die Umsatzgeschwindigkeit eines Gemenges haben kann. In Abhängigkeit von der Temperatur kann die CO_2 -Dissoziation unterschiedlich stark beschleunigt werden. Die Dissoziationstemperaturen von Kalkstein und des Doppelcarbonates $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ hängen von der Korngröße und bereits gebildeter CaO-Menge ab. Es gibt daher bei $p_{\text{CO}_2} = 0.2 \text{ atm}$ keine eindeutigen Zersetzungstemperaturen, sondern lediglich Temperaturbereiche:



Zur genaueren Bestimmung der Zersetzungstemperatur ist ein äquimolares Gemisch aus Kalkstein und Soda bei $p_{\text{CO}_2} = 0.2 \text{ atm}$ mit 12 K/min erhitzt und der CO_2 -Gehalt beobachtet worden. Nach 90 min standen folgende Ergebnisse für eine CO_2 -Entbindung fest:



Bis etwa 840 $^\circ\text{C}$ ist die Eigendissoziation des Kalksteins bei 0.2 atm CO_2 gering. Im Weiteren ist die Umsetzungsgeschwindigkeit der Soda-Kalkstein-Quarz-Gemische untersucht worden. Bestätigt ist die Proportionalität zwischen der zu einem bestimmten Zeitpunkt entwickelten CO_2 -Menge und dem Logarithmus des vorgelegten CO_2 -Druckes. *„Ein Zusammenhang zwischen der Gemengezusammensetzung und der durch Unterdruck hervorgerufenen Umsatzsteigerung besteht nur insofern, als diese Umsatzsteigerung der Auflockerung des Gemenges durch eine Reaktionskomponente in höherer Konzentration konform geht“* [21].

Bei Temperatur- und Druckbedingungen, wie sie in der Erdkruste (sublithospheric) vorkommen, sind die Minerale Shortit und Nyerereit nicht stabil, dies ist in Experimenten mit einem Druck von 6 Pa bei Temperaturen zwischen 900 $^\circ\text{C}$ und 1400 $^\circ\text{C}$ eruiert worden [22]. Dies unterstreicht die Aussagen von Kröger und Niggli und grenzt den Herstellungsbereich eines Doppelcarbonates auf einen Temperaturbereich bis zu 950 $^\circ\text{C}$ ein.

2.1.2 Einstellung eines idealen Prozessfensters

Das vorangegangene Kapitel zeigt, dass die Entstehung einer carbonatischen Schmelze deutlich unterhalb von 1000 °C möglich ist. In diesem Kapitel sollen die idealen Prozessparameter hinsichtlich Zusammensetzung, Temperatur und Druck herausgearbeitet werden.

Zum idealen Mischungsverhältnis im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2$ sind diverse Versuche durchgeführt worden, um auf diese Weise Schlussfolgerungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Schmelzbildung ziehen zu können. Als Ergebnis aus den Versuchen kann festgehalten werden, dass Mischungen bis über 50 % CaCO_3 oberhalb 880 °C durchweg flüssig sind und bis zu 20 % CaCO_3 bei 927 °C kein erheblicher Gewichtsverlust auftritt, der auf eine nennenswerte Dissoziation in der Schmelze oder Abspaltung von CO_2 hindeutet [9]. Der Gewichtsverlust ist bei höherer Calciumoxid-Konzentration annähernd bestimmbar, wobei dieser gering ist, jedoch mit steigender Temperatur zunimmt:

Tabelle 1: Übersicht Gewichtsverlust in Abhängigkeit von Temperatur und CaCO_3 -Anteil.

CaCO_3 [mol-%]	Temperatur [°C]	CO_2 -Druck [atm]	Gewichtsverlust [Ma.-%]
51	865	1	0.8 % vom gesamten CO_2 -Gehalt
30 - 40	930	1	1.2
32	968	1	knapp < 2
58	875	1	1 - 2

Zwischen 20-50 % CaCO_3 zum Beispiel sind Gemische unterhalb des Schmelzpunktes der Soda (860 °C) flüssig, Mischungen mit 36 % CaCO_3 sind bei 863 °C flüssig. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich diese Gemische unter Abspaltung von Calciumoxid. Je höher der CaCO_3 -Anteil desto niedriger ist die Dissoziationstemperatur. Bei 24 mol-% CaCO_3 findet keine CaO -Abspaltung bis oberhalb 1000 °C statt. Bei 47 % CaCO_3 findet CaO -Abspaltung schon zwischen 958-968 °C statt und bei 75 % CaCO_3 findet CaO -Abspaltung zwischen 880 °C und 911 °C statt, wobei CaO als fester Bodenkörper auftritt. Die Reaktion kann folgendermaßen beschrieben werden:

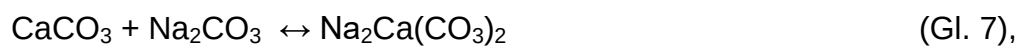


Die Rückreaktion läuft allerdings nur langsam ab, da CaO auf den Boden sinkt und die Schmelze die beiden Phasen trennt. CaO hat eine geringe Löslichkeit in der Schmelze. Die CaO -Abspaltung ist ein analoger Vorgang zum Sieden von Gemischen und erfolgt dann, wenn der Dissoziationsdruck der Schmelze höher als der CO_2 -Druck ist.

Im Folgenden sind die Ergebnisse zu Versuchen über Gleichgewichte in Schmelzen bzw. in Gegenwart von Schmelzen zwischen 800 °C und 1000 °C dargestellt. Diese Experimente sind unter ständigem Fluten mit CO₂ durchgeführt worden. Der CO₂-Gehalt ist beim Erstarren der Schmelze aufgenommen worden. Die untersuchten festen Phasen lauten wie folgt:

1. Phase: < 10 % CaCO₃ → Kristalle vom Na₂CO₃-Habitus,
2. Phase: 50 % CaCO₃ → kristallisierendes Doppelsalz,
3. Phase: > 50 % CaCO₃ → Doppelsalz und Calcit.

Neben den statischen Untersuchungen wurden auch Abkühlungs- und Erhitzungskurven aufgenommen. Durch CaCO₃-Zusatz liegt eine Erhöhung der Erstarrungstemperatur von Na₂CO₃ vor, wodurch die Mischkristallbildung bestätigt ist. Es folgt eine Sequenz von zwei Reaktionen:



In Abhängigkeit vom Carbonatverhältnis muss die Einstellung der minimalen Prozesstemperatur der Linie DAB (Abbildung 3) folgen. Es gibt ein Minimum bei etwa 35 % CaCO₃ und einer Temperatur von 790 °C. Das mögliche Prozessfenster ist jedoch auch nach oben hin begrenzt. Um eine Kristallisation von Calciumoxid in der Schmelze zu verhindern sollte ein Anteil von 60 % CaCO₃ nicht überschritten werden. Wie in Abbildung 3 in Punkt C ersichtlich darf bei diesem Maximalverhältnis eine Temperatur von 900 °C nicht überschritten werden. Mit fallendem Calciumcarbonatgehalt erhöht sich die zulässige maximale Prozesstemperatur. Das Mischungsverhältnis der Gemengepartner hat einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit [12]. Schließlich konnte ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit für ein Soda-Kalk-Verhältnis von 1:2 bei 850 °C nachgewiesen werden, wobei der Kieselsäureeinfluss, bis in die Nähe des Sodaschmelzpunktes vernachlässigbar gering ist. Es liegt eine Testreihe mit verschiedenen Molverhältnissen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich von 700-900 °C vor. Abbildung 5 zeigt ein ähnliches Phasendiagramm wie bereits Niggli es aufgestellt hat. Kröger berücksichtigt jedoch im Bereich der schmelzflüssigen Phasen den Einfluss des CO₂-Druckes.

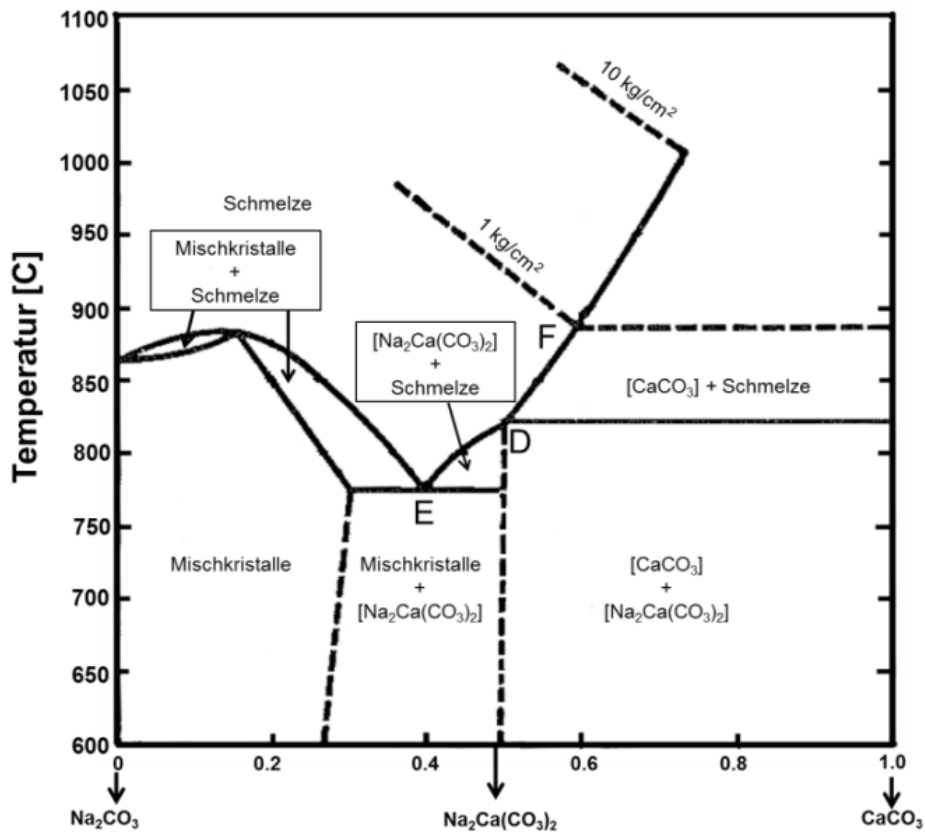


Abbildung 5: Schmelzdiagramm Na₂CO₃-CaCO₃ gemäß [12].

Es wird deutlich, dass mit einer Verzehnfachung des Drucks eine Temperaturverschiebung der CaO-Kristallisation um etwa 150 K zu höheren Temperaturen möglich ist. Das Prozessfenster kann somit beträchtlich vergrößert werden. In den von Kröger durchgeführten Versuchen, wurde festgestellt, dass die Anfangsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit des Entstehens der Erstschmelze gegeben ist. Je höher der Kalkanteil im Gemenge ist, desto geringer wird die Menge an Erstschmelze sein, wobei dann in höherem Maße Schmelzen des Kurvenverlaufes EDF entstehen. Bei schnellem Erhitzen entstehen diese Schmelzen und zusätzlich Schmelzen eutektischer Zusammensetzung. Insgesamt wurde bestimmt, dass nur bis 760 °C eine reine Festkörperreaktion vorliegt und dass oberhalb dieser Temperaturen neben der Carbonatschmelze noch weitere Reaktionsprodukte vorliegen. Das erhöhte Reaktionsverhalten im kalkreicheren System Soda-Kalkstein-Quarz (1:2:3) ist darin begründet, dass die Menge des kalkreicheren ternären Metasilicates zunimmt und es somit zur verstärkten Bildung des Gabelpunktes N kommt (Abbildung 1). Eine Schmelze aus Na₂CO₃ und CaCO₃ kann unter 1 atm nur bis zu einem Molgemisch von 2Na₂CO₃·3CaCO₃ unzersetzt beständig bleiben, wobei die Schmelztemperatur auf 890 °C steigt. Hierin liegt der Beweis für den erhöhten Kalkumsatz gegen Ende einer durch Reaktionsschmelze beschleunigten Festkörperreaktion. [12]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das ideale Mischungsverhältnis zwischen 40 % und 50 % CaCO₃ liegt. Der maximale Anteil CaCO₃ sollte 60 % nicht

überschreiten. Soll ein Doppelcarbonat mittels Festkörperreaktion synthetisiert werden, sollte eine Temperatur von 760 °C nicht überschritten werden. Allgemein darf eine Temperatur von 900 °C auch bei der Synthetisierung mittels Schmelzroute nicht überschritten werden, da sonst Calcit gebildet wird. Bei einer deutlichen Anhebung des Drucks ist eine höhere Prozesstemperatur ohne Abscheidung von Calcit möglich.

2.2 Bildung von Alkali- und Erdalkalisilicaten

Neben der carbonatischen Erstschnmelze wird in der Literatur auch die frühe Bildung von Natriumsilicaten als umsatzsteigernde Maßnahme angeführt. Im folgenden Kapitel wird der bereits durch Kröger beobachtete Einfluss von verschiedenen Alkali- und Erdalkalisilicaten auf die Umsatzgeschwindigkeit dargestellt [10, 12, 23, 23–25]. In neueren Forschungen von Hong et.al. [26] ist auf eine beschleunigte Schmelzbildung anhand einer frühen Bildung von Natriumsilicaten, die im Weiteren mit CaCO_3 reagieren, hingewiesen worden. Diese Aussage ist kontrovers zu der in dieser Arbeit angeführten Gemengekonfektionierung mittels einer carbonatischen Erstschnmelze aus Na_2CO_3 und CaCO_3 .

2.2.1 Einfluss von Natriumsilicaten auf die Umsatzgeschwindigkeit

In einer Versuchsreihe zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit [23] sind die Ausgangsrohstoffe dahingehend vorbehandelt worden, als dass *„ein Quarz-Soda-Gemisch vom Molverhältnis 2:1 bei 880 bis 900° bis zur Gewichtskonstanz umgesetzt, darauf bei 1000° blasenfrei geschmolzen und das glasige Produkt durch 48- bis 72stündiges Tempern bei ~ 840°C zur Kristallisation gebracht. Anschließend wurde zerkleinert und die obige Korngröße ausgesiebt“* [23]. Das Natriumdisilicat wird äquimolar mit Soda gemischt. Als Ergebnis kann zusammengefasst werden, dass zum einen die Reaktionsgeschwindigkeit des Gemisches bei tiefen Temperaturen (809 °C, Festkörperreaktion) unterhalb der des Quarz-Soda-Gemisches liegt, zum anderen eine starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei mittleren Temperaturen (837 °C, 842 °C), welche weit oberhalb der des Quarz-Soda-Gemisches liegen, verzeichnet werden kann und zum anderen die Umsatzgeschwindigkeiten dieses Gemisches bereits bei 864 °C die des Ausgangsgemisches von 900 °C überschritten haben.

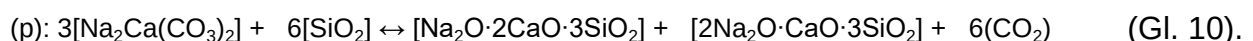
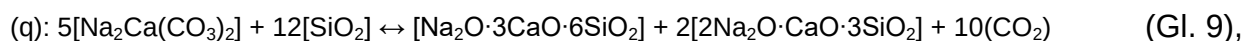
2.2.2 Einfluss von Calciumsilicaten auf die Umsatzgeschwindigkeit

Bereits Niggli [9] hat in seinen Untersuchungen im Jahr 1916 das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2$ und auch das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ untersucht. Hierbei ist für ein Gemenge bestehend aus 46.4 % CaCO_3 , 42.6 % Na_2CO_3 und 11 % SiO_2 unter 1 atm CO_2

festgestellt worden, dass sich festes Ca_2SiO_4 abscheidet. In einem weiteren Schritt wurde der Calciumcarbonatgehalt so gesteigert, dass neben Ca_2SiO_4 ein Carbonatgemisch von 50-60 % CaCO_3 vorhanden ist, wobei festgehalten wird, dass unterhalb von 900 °C keine weitere Reaktion auftritt. Somit liegen bei Temperaturen um 850 °C und einem Druck von 1 atm CO_2 [Ca_2SiO_4] und [CaCO_3] als Bodenkörper in einer Schmelze vor. Dies ist zum einen eine Bestätigung für die koexistierende Phase CaCO_3 neben dem Doppelcarbonat und zum anderen dafür, dass im Temperaturbereich 800 °C bis 900 °C Ca_2SiO_4 neben CaCO_3 stabil ist. Zusammenfassend hat Niggli im Alkalioxid-CaO-SiO₂-CO₂ System zwischen 800 °C und 900 °C herausgefunden, dass sich SiO₂ unter Verdrängung von CO₂ und unter Abscheidung von Ca_2SiO_4 vollkommen an CaO bindet. CO₂ ist beim Druck von einer Atmosphäre in allen Versuchen unbegrenzt vorhanden. In Untersuchungen zur Umsetzung von SiO₂ und CaCO_3 ist festgestellt worden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für technische Korngrößen unter CO₂-Atmosphäre bei ~ 880 °C eine nicht zu vernachlässigende Steigerung gegenüber Luftatmosphäre aufweist [23]. Anzumerken ist hierbei auch, dass der Gleichgewichtsdruck der Kalksteindissoziation der allein bestimmende Vorgang ist und nicht der CO₂-Druck in einem Ofen, der unterhalb dessen bei ca. 10 – 15% liegt. Es wurde auch festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht besonders hoch ist und durch eine Aufbereitung bzw. Vorbehandlung um das zweifache gesteigert werden konnte. Für eine technische Glasschmelze folgt, dass bei reinen Quarz-Kalkstein-Gemischen die CO₂-Entbindung lediglich aufgrund des Dissoziationsvorganges abläuft und eine Silicatbildung sich nur durch die Einwirkung des Kalks auf den Quarz ergibt. Die aus der Dissoziation entstandene CaO-Schicht auf den Kalksteinkörnern verhindert eine direkte Berührung der beiden Bestandteile, weshalb oberhalb der Dissoziationstemperatur eine Quarz-Kalkstein-Reaktion nicht mehr zum Tragen kommt.

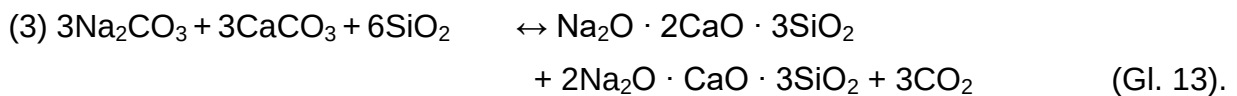
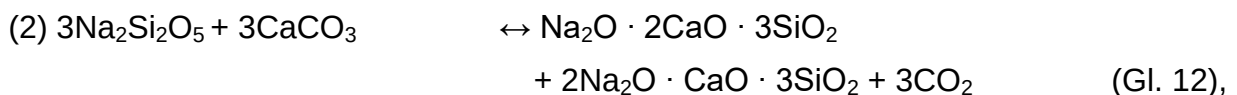
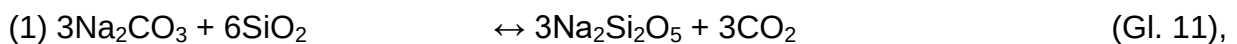
2.2.3 Einfluss der Silicate

Anhand des p-T-Diagramms (siehe Abbildung 4) wird die Einwirkung des Quarz auf das Doppelcarbonat, siehe instabile Reaktion p, bei hohen Temperaturen deutlich. Die Dissoziationsdrücke des Doppelcarbonates verlaufen nach Kurve u. Im Weiteren wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten der den Kurven zugehörigen Gemische überprüft, wobei das Hauptaugenmerk auf den Gleichgewichten p und q lag:



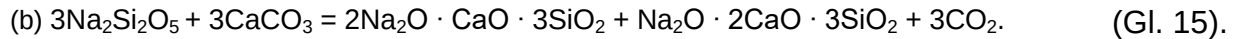
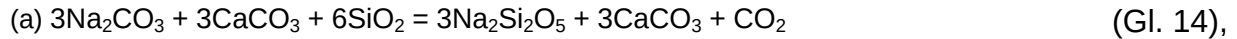
Der formale Kalksteinumsatz wurde für einige Soda-Kalk-Verhältnisse überprüft und es wurde festgestellt, dass dieser bei einem äquimolaren Verhältnis bei steigender Temperatur und mit steigendem SiO₂-Gehalt zunimmt. Bei einem Molverhältnis von

1:1:6 und einer Temperatur von 853 °C liegt ein fast vollständiger und vor allem gleich großer Umsatz von Soda und Kalk vor. Bei einem Verhältnis von 1:2 von Soda und Kalk steigt bei zunehmender Temperatur und sinkendem Gesamtumsatz der Kalkumsatz nochmals und vervierfacht sich sogar bei Temperaturen um 830 °C bzw. verdoppelt sich bei Temperaturen um 850 °C. Eine weitere Zugabe von Kalk und Kieselsäure führt zu niedrigeren Gesamtumsätzen. Somit sollte ein Verhältnis von 1:2 Soda-Kalk nicht überschritten werden, da der überschüssige Kalk unverändert und unbeteiligt vorliegt [12]. In weiteren Untersuchungen zu Umsetzungs- und Reaktionsgeschwindigkeiten [24, 25] wurde insbesondere der Einfluss von einer Bildung von Silicaten in einem vorgelagerten Prozessschritt untersucht. Hierbei wurde festgehalten, dass die besseren und höheren Geschwindigkeiten bei glasigen bzw. kristallinen Natriumsilicaten bzw. Natriumsilicat-Quarz-Gemischen, als bei den entsprechenden Gemischen aus Soda-Kalkstein-Quarz erreicht wurden. „*Glasiges Disilikat ist reaktionsträger als kristallines*“ [24]. Eine zweistufige Umsetzung von Soda-Kalk-Quarz-Gemischen erfolgt gemäß folgenden Gleichungen:



Zunächst bildet sich primär eine feste Lösung ohne stöchiometrische Zusammensetzung und sekundär setzt sich diese unter Beteiligung von Schmelze zu definierten Reaktionsprodukten um (siehe auch Abbildung 1). Wie bereits festgestellt, geht mit der Entstehung der Erstschnmelze eine sprunghafte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit einher. Diese Erstschnmelzen bestehen charakteristisch aus einer peritektischen Schmelze. Auch ist nachgewiesen worden, dass die als Reaktionsprodukte auftretenden beiden ternären Metasilicate nicht so sehr vom Verhältnis der Ausgangsstoffe abhängig sind, sondern vielmehr von den eingesetzten binären Silicaten.

Es wurde wiederholt aufgezeigt, dass die Umsetzung des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ zunächst als relativ langsame Festkörperreaktion abläuft und erst ab Temperaturen > 750 °C und einer Zeit von 90 Minuten Umsätze von mehr als 10 % erreicht werden. Die Rohstoffe hatten auch in diesem Fall eine technische Körnung von ≈ 0.25 mm. Die beiden folgenden Gleichungen stellen die formale Umsetzung zwischen Soda, Kalkstein und Quarz bzw. Natriumdisilicat und Kalkstein dar:



Es entsteht bei (a) eine Durchmischung aufgrund eines Platzwechsels von Natriumoxid und Calciumoxid an der Grenzfläche Soda/Kalkstein. Dadurch bildet sich eine Reaktionsschicht, in der die Konzentration der beiden Reaktanden gegenläufig abnimmt. Aufgrund dieses Konzentrationsgefälles und ausgehend von CaCO_3 kommt es zu diversen Phasenneubildungen: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, Eutektikum $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ -Sodamischkristalle, Mischkristalle. Die Erstschnmelze wird aus einem Soda-Kalksteingemisch gebildet, da bereits bei 785 °C das Eutektikum in Verbindung mit Mischkristallen aufschmilzt. Dieses Gemisch reagiert in einer zweiten Reaktionsphase mit dem Quarz. Aufgrund der höheren Beweglichkeit von Natrium, wird sich zunächst ein Natriumdisilicat bilden. Ab 795 °C entsteht an der Kontaktzone Quarz/Disilicat das entsprechende Eutektikum, welches der Zusammensetzung nach einem Trisilicat entspricht [25].

In Stufe (b) reagiert Natriumdisilicat mit Kalkstein durch gegenläufige Natrium und Calcium Bewegung zu einer silicatischen Reaktionsphase, welche dem Devitrit entspricht. Gleichzeitig reagiert das Natrium mit dem Calciumcarbonat und anhand des Konzentrationsgefälles bilden sich Soda, Sodamischkristalle, das Doppelcarbonat und das Eutektikum $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ -Mischkristall [25]. Zudem entsteht aus dem restlichen Disilicat Quarz, da Natrium ausfällt. Hierdurch kann dann wieder das Quarz-Disilicat-Eutektikum bei 795 °C entstehen. Die Phase $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ entsteht aufgrund der Rückreaktion von Na_2O aus der Carbonatschnmelze.

Es wird deutlich, dass die beschriebenen Phasenkombinationen entstehen und sich zurückbilden. Dies geschieht im ständigen Wechsel. Anhand dieser Erklärung wird klar, weshalb auch mit den teilweise geringen Schnmelzmengen die Reaktionsgeschwindigkeit relativ stark steigt. Ein Überschuss an Natriumdisilicat und Quarz führt lediglich zu einer dünneren Reaktionsschicht, die sich nicht in allen Stufen ausbildet.

In späteren Untersuchungen sind dann Einschmelztests mit Gemengen mit zwei verschiedenen Molverhältnissen von Na_2O - CaO - SiO_2 (1-1-6 und 1-0.97-4.79) gemacht und anschließend mit mechanisch und thermisch vorbehandelten Gemengen verglichen worden [27]. Daraus resultiert, dass sich die Quarzkörner zu Schnmelzbeginn, noch während der Aufheizzeit, an ihrer Oberfläche unter CO_2 -Entbindung zu binären bzw. ternären Silicaten umsetzen. Die Art der kristallinen Silicate ist nach längerer Temperaturbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 850 - 1000 °C röntgenographisch bestimmt worden. Es konnte keine Bildung von kristallinem Devitrit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) festgestellt werden. Dies kann eine Erklärung für eine erhöhte

Umsatzgeschwindigkeit geben, die peritektische Umsetzung von Devitrit und Natriumdisilicat zu $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ und Schmelze bei 760 °C [20]. Laut Kautz [11] umhüllen die gebildeten Erstschnmelzen aller Gemengepartner die noch nicht umgesetzten Quarzkörner und „*üben auf den verbliebenen Quarz eine lösende Wirkung aus*“ [27].

Kautz [11] hat im Jahre 1969 in seiner Literaturstudie veröffentlicht, dass in den Systemen $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaO-CO}_2$ und $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-CO}_2$ ab 400 °C Reaktionen auftreten, wobei keine Informationen dazu vorliegen, welche Neubildungen etc. bis etwa 700 °C stattfinden. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemenges und der Temperzeit, können ab 700 °C Natriumsilicate von $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bis Na_4SiO_5 entstehen. In diesem System wird keine Schmelzbildung unterhalb von 830 °C vermutet, wobei die stattfindenden Reaktionen Festkörperreaktionen sind. Im System bestehend aus Quarz und Kalk entsteht laut Kautz [11] bis etwa 1000 °C außer Calciumoxid kein weiteres Reaktionsprodukt.

Schlussfolgernd kann festgehalten werden, dass bisher von einer umsatzsteigernden Maßnahme durch eine anfängliche Natriumsilicatbildung ausgegangen wird. Diese kontroverse Aussage in Bezug auf die in dieser Arbeit verfolgte Idee der Gemengekonvektionierung via einer carbonatischen Schmelzroute gilt es nun anhand von fundierten theoretischen Berechnungen und Experimenten aufzuarbeiten.

2.3 Prozessrelevante Aspekte und Vorbehandlungsarten zur Konfektionierung eines Gemenges

In den folgenden Unterkapiteln werden prozessrelevante Aspekte in Verbindung mit Gemengevorbehandlungsarten aufgeführt. Laut früheren Aussagen sind die folgenden Maßnahmen zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zielführend.

2.3.1 Einfluss der Korngröße auf das Aufschmelzverhalten

Es ist bekannt, dass die Korngröße einen Einfluss auf das Aufschmelzverhalten von Rohstoffen in Gemengen hat. Eine als optimal erachtete Korngröße für Sand liegt beispielsweise zwischen 0.120 mm und 0.385 mm und für Na_2CO_3 zwischen 0.05 mm und 0.30 mm [10]. Die tatsächliche Korngröße der verwendeten Rohstoffe liegt in den Versuchen zwischen 0.15 mm und 0.25 mm für Sand und Soda. Es wurden Versuche mit aufgemahlenen, verpressten und technischen Gemengen durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass bei einem Gemenge technischer Körnung laut Kröger [20] die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst langsam ist und sich dann steigert und zum Schluss höher als die des aufgemahlenen Gemenges ist. Bei gepresstem Gemenge

[10] ist die CO_2 -Dissoziation verlangsamt, da dieses aufgrund der Pressung nicht entweichen kann. Hierzu folgt ein eigenes Kapitel 2.3.3. In einer weiteren Versuchsreihe wurde eine Gemengeimprägnierung vorgenommen (siehe auch Kapitel 2.3.2). Hierüber erreicht man eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, wobei dies natürlich auch bei aufgemahlenem Gemenge erreicht wird. In den Tests mit aufgemahlenem Gemenge wurde festgehalten, dass fein aufbereitetes Gemenge zwar anfänglich eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit hat als Gemenge mit einer technischen Körnung, jedoch ab einer gewissen Temperatur zusammensintert und ab dann nur noch sehr langsam umgesetzt wird [20]. Auch Versuche aus dem Jahr 2009 [16] bestätigen, dass bei Gemengen mit feinkörnigem Kalkstein die CO_2 -Abgabe unterbunden wird und es zur Bildung einer carbonatischen Schmelze kommt, während bei grobkörnigem Kalkstein eher eine vollständige Zersetzung stattfindet. In diesem Fall kann festgehalten werden, dass nur bei Gemengen mit aufbereitetem Kalkstein eine carbonatreiche Schmelze und bei Versuchen mit gröberem Kalkstein nicht aufgeschmolzenes Calciumoxid vorliegt. Schlussfolgernd kann also festgehalten werden, dass eine aufwendige Aufbereitung des Gemenges hinsichtlich der Korngröße zwar den gewünschten Erfolg verspricht, jedoch die Dauer und Kosten des industriellen Herstellungsprozesses erhöht.

2.3.2 Imprägnierung des Gemenges

Kröger [20] hat in einigen seiner Versuche eine Imprägnierung des Gemenges vorgenommen, um hierüber einen möglichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen. Hierzu wurden nun Tests durchgeführt, in denen das aufgemahlene Gemenge mit etwa 30 Ma.-% Wasser imprägniert wurde. Der so entstandene „Brei“ wurde dann unter langsamem Rühren getrocknet bis kleine Gemengeklumpen bzw. -brocken entstanden sind. Betrachtete man diese Gemenge genauer, konnte festgehalten werden, dass die Sand- und Kalksteinkörner mit einer feinen Sodaschicht umzogen sind. Als letztes wurden diese Klumpen ebenfalls wieder zerkleinert und aufgeschmolzen. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ergab, dass hierbei nochmals eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden konnte.

2.3.3 Verpressung

Bereits im Jahr 1952 überprüfte Kröger [10] den Einfluss einer Gemengeverpressung auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Hierbei wurde ein Gemenge aus Soda-Quarz (1:1) verpresst. Es wurden allerdings keine genauen Angaben zur Verpressung gemacht. Vielmehr wird hierbei die CO_2 -Zersetzung in Kombination mit der Länge des Presslings bei Temperaturen oberhalb von 890 °C beobachtet. Es konnte festgehalten werden, dass sowohl die verpressten als auch die unverpressten Proben ähnliche Anfangsgeschwindigkeiten im Umsatz hatten. Die stärker verpressten Probe reagierten

eher als leicht und nicht verpresste Proben, jedoch war die Weiterreaktion langsamer. In Anlehnung an diese Beobachtungen war auch eine höhere Restcarbonatmenge in den stärker verpressten Proben erkenntlich. Dies erklärt Kröger damit, „daß in den Preßstücken der Ausdiffusion des Kohlendioxyds ein größerer Widerstand entgegensteht, so daß die CO_2 -Partialdrucke im Preßstück infolge der Verkittung durch die Schmelze stark ansteigen und somit den Drucken der zumindest bivarianten Reaktion commensurabel werden“ [10]. Die Verpressung eines Gemenges verlangsamt somit die CO_2 -Dissoziation, da dieses aufgrund der Pressung nicht entweichen kann und es entsteht ein höherer Innendruck im Pellet. Hierbei wird die Ventilwirkung als umsatzsteigernde Maßnahme angewandt. Diese findet auch in neueren Forschungsarbeiten Anwendung, wo durch eine Pelletisierung (core-shell) die Rohstoffe im inneren Teil des Gemenges zu einer Silicatbildung führen, welche dann im Weiteren mit den Rohstoffen im äußeren Teil weiter reagieren [3, 4].

2.3.4 CaCO_3 -Zersetzung

Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Umsetzungsgeschwindigkeit von Gemengen ist die Zersetzung von Calciumcarbonat. Hierzu machten Hyatt und Cutler im Jahr 1958 [28] die Feststellung, dass diese Zersetzung im Besonderen von zwei Faktoren abhängig ist:

1. CO_2 -Druck,
2. Temperatur der Reaktanden.

Für den Einfluss dieser beiden Faktoren gibt es einen formelmäßigen Zusammenhang, darin werden alle unter Umständen weiteren geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren in einer Konstanten zusammengefasst, die experimentell unter N_2 -Atmosphäre bestimmt wurde. Die Zersetzung wird als eine Oberflächenreaktion beschrieben. Dabei wird CaCO_3 unter Freisetzung von CO_2 zu Calciumoxid umgesetzt. Dieses hat eine Struktur ähnlich der des rhomboedrischen CaCO_3 -Ausgangsprodukts. Dieses als „aktive“ Calciumoxid beschriebene Reaktionsprodukt, kann in Abhängigkeit von Temperatur und Druck wieder zu CaCO_3 reagieren oder aber sich in die „normale“ Calciumoxid-Struktur umwandeln [28]. Dies geschieht jedoch generell nur bei Oberflächenmolekülen und sofern die Konzentrationen von CaCO_3 und CaO gleich sind. Diese Reaktion läuft unter Gleichgewichtsbedingungen ab, wobei das „aktive“ CaO in kleiner, konstanter Konzentration vorliegt. Während der Zersetzung ist der CO_2 -Fluss von und zur Reaktionszone nicht behindert [28].

In einer neueren Arbeit wird der oben beschriebene erste Faktor in Zusammenhang mit der Auflösungsgeschwindigkeit des SiO_2 aufgegriffen [29]. Anhand dieser Versuche ist festgestellt worden, dass die CaCO_3 -Zersetzung unter einem geeignet eingestellten CO_2 -Druck bis zu Temperaturen von 1440°C gehemmt wird und sich eine carbonatische Schmelze bildet. Auch Wang et. al. [30] haben mittels röntgenographischen Versuchen festgestellt, dass unter einer CO_2 -Atmosphäre die Zersetzung von CaCO_3 gering gehalten werden kann.

3 Theoretischer Teil

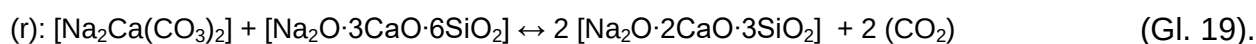
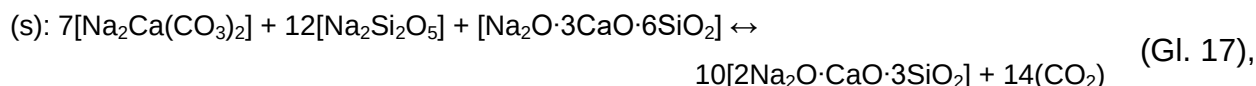
In den folgenden Unterkapiteln wird das System $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ sowohl thermodynamisch als auch kinetisch analysiert. Ziel ist die Bildung des Doppelcarbonates $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ zu charakterisieren. Vor allem soll die Frage nach einer exothermen oder endothermen Entstehung beantwortet werden. Zudem wird eine Energiebilanzierung vorgenommen, die ein konventionelles Gemenge einem Gemenge versetzt mit Doppelcarbonat gegenüberstellt. Zum Schluss erfolgt die Bestimmung der Reaktionsordnung.

3.1 Bildung des Doppelcarbonates $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$

In den folgenden Unterkapiteln wird die Bildung des Doppelcarbonates analysiert und gleichzeitig die Frage nach einer exothermen oder endothermen Bildung erörtert. Die dabei gewonnen Erkenntnisse zur Bildungsenthalpie finden bei der Berechnung der Reaktionswärme Anwendung. Aufgrund der bisher nicht tabellierten Daten für ein Doppelcarbonat aus dem System $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$, wird versucht anhand von sinnvollen Abschätzungen solche Daten zu generieren und damit auf die Bildung des Doppelcarbonates zu schließen. In den folgenden Unterkapiteln werden insgesamt drei Ansätze zur Abschätzung von H° und S° dargestellt.

3.1.1 Abschätzung der Bildungsenthalpie und –entropie anhand von Gleichgewichtsreaktionen aus Literaturdaten

Zur thermodynamischen Analyse bedarf es einiger grundlegender Daten. Einer Veröffentlichung von Kröger aus dem Jahr 1953 [23] können vier Gleichgewichtsreaktionen entnommen werden. Kröger stellte damit die Temperatur- und Druckbeziehung des Doppelcarbonates dar.



Anhand dieser Gleichgewichtsbeziehungen erfolgt die Bestimmung der Bildungsenthalpie H_f , Bildungsentropie S und der Standard-Gibbs-Energie G° . Im

Folgenden sind die korrelierenden Gleichgewichtsparameter für die zuvor abgebildeten Gleichungen zusammengefasst (Tabelle 2).

Tabelle 2: Druck- und Temperaturzusammenhang für die Gleichungen q, s, p und r[23]; Thermodynamische Daten für $\Delta G(T)$ und $G_{DC}(T)$ [31].

Gleichung	T [°C]	p_{CO_2} [bar]	$\Delta G(T)$ [kJ/mol]	$G_{DC}(T)$ [kJ/mol]
q	490	0.111	139.67	-2695.32
	571	0.731	22.03	-2735.01
	555	0.513	45.92	-2727.14
	560	0.579	37.90	-2729.48
	572	0.921	5.76	-2372.55
s	579	0.347	105.09	-2724.08
	629	0.755	29.57	-2759.41
	609	0.525	66.11	-2746.10
	648	0.925	8.33	-2774.08
p	565	0.252	57.63	-2812.72
	607	0.613	21.47	-2760.97
	453	0.015	152.94	-2684.43
	500	0.063	106.83	-2705.05
r	620	0.776	3.77	-2741.02
	530	0.145	25.76	-2690.57
	587	0.415	12.59	-2723.00

Anhand der vorherigen Daten und mittels der beiden folgenden Gleichungen können die Gibbs-Bildungsenergien für die gegebenen vier Gleichungen [23] berechnet werden:

$$\Delta G = -RT \cdot \log_{p_{\text{CO}_2}} \quad (\text{Gl. 20}),$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gl. 21}),$$

und daraus dann mittels der folgenden Gleichung - exemplarisch für die Gleichgewichtsreaktion q - die Gibbs-Bildungsenergie für das Doppelcarbonat:

$$\Delta G = G_{\text{N}_{\text{C}_3\text{S}_6}}(T) + 2G_{\text{N}_2\text{CS}_3}(T) + 10G_{\text{CO}_2}(T) - 5G_{\text{DC}}(T) - 12G_{\text{SiO}_2}(T) \quad (\text{Gl. 22}).$$

Zur Berechnung der Gibbs-Energien werden Literaturdaten [23, 32] (Tabelle 3, Tabelle 28) benötigt, die dann eine lineare Regression zulassen. Anhand des Achsenabschnitts kann auf die Bildungsenthalpie und anhand der Steigung auf die Bildungsentropie des Doppelcarbonates geschlossen werden (Abbildung 6 und Abbildung 7).

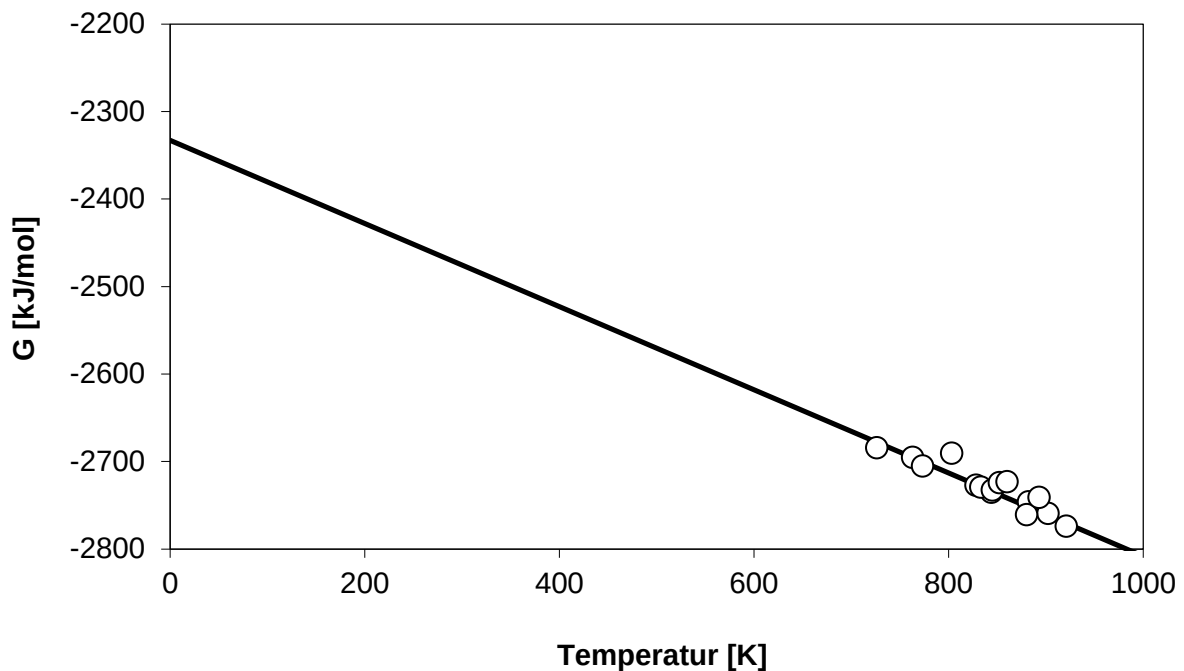


Abbildung 6: Ergebnis der linearen Regression für die Gleichgewichtsreaktionen q, r, s und p nach [23].

Im Folgenden ist nun eine reziproke Auftragung dargestellt, anhand derer der Achsenabschnitt die Bildungsentropie zeigt und die Steigung der Geraden die Bildungsenthalpie abbildet (Abbildung 7).

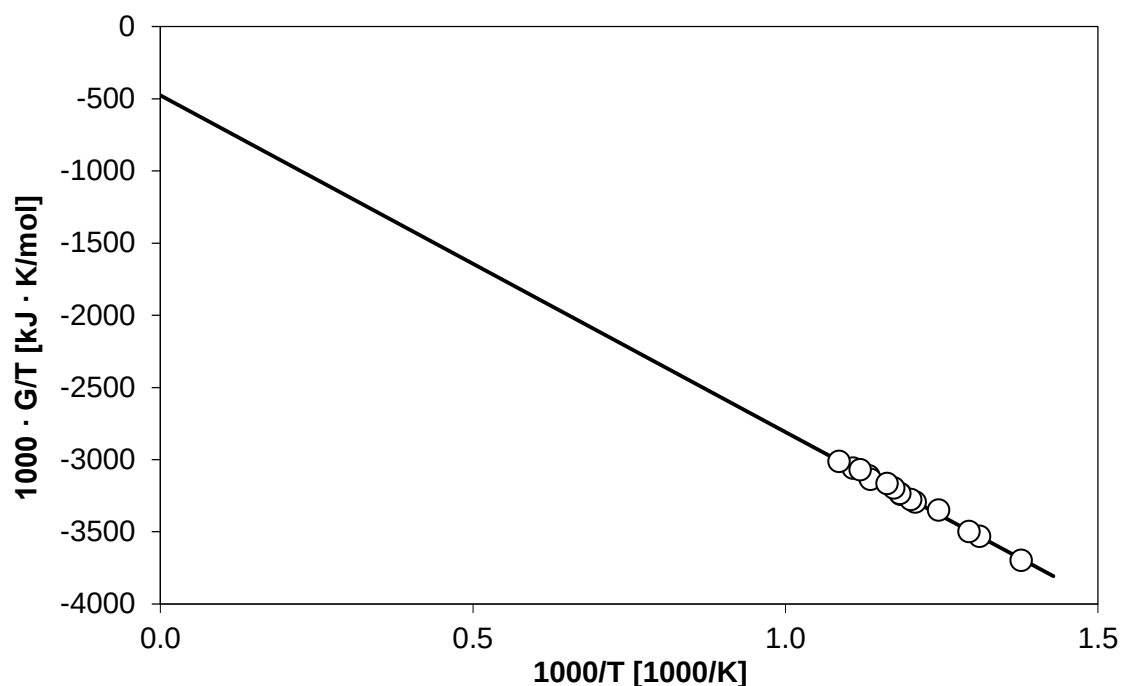


Abbildung 7: Ergebnis der linearen Regression für die Gleichgewichtsreaktionen q, r, s und p nach [23] als reziproke Darstellung.

Die Ergebnisse der Bilanzierung und der linearen Regression aus Abbildung 7 sind in der folgenden Tabelle 3 abgebildet.

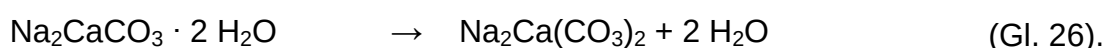
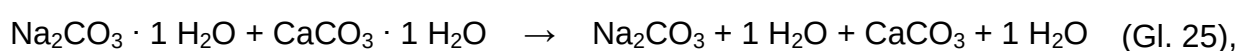
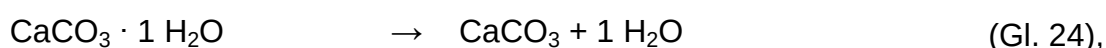
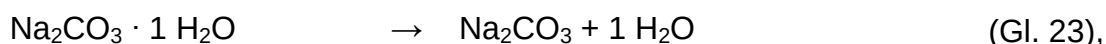
Tabelle 3: Ergebnis thermodynamische Daten für Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ für die Gleichgewichtsreaktionen q, r, s und p [23]; Daten aus Tabelle 28 im Anhang entnommen. Thermodynamische Daten für Na_2CO_3 , CaCO_3 aus [32] und für $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ mittels linearer Regression berechnet.

T [K]	$H^\circ(T)$ [kJ/mol]	$S^\circ(T)$ [J/(mol·K)]	$G^\circ(T)$ [kJ/mol]
298.15			
Na_2CO_3	-1129.7	135.0	-1167.0
CaCO_3	-1206.9	92.7	-1234.6
$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	-2361.9	436.3	-2492.0
$\Delta H (\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2)$	-25.3	208.6	-90.4

Die Auswertung der Daten nach [23] lassen den Schluss zu, dass die Standard-Bildungsenthalpie des Doppelcarbonates negativ ist und die Bildung somit ein schwach exothermer Vorgang ist. Dies gilt es nun anhand von weiteren thermodynamischen Berechnungen zu verifizieren.

3.1.2 Abschätzung der Bildungsenthalpie und –entropie mittels Dehydratation

Ein weiterer Ansatz zur Verifizierung hinsichtlich einer exo- oder endothermen Bildung des Doppelcarbonates ist die Bilanzierung mittels Hydratphasen, die einen Rückschluss auf die Standardbildungsenthalpie des Doppelcarbonates zulassen. Diese Abschätzung kann angewendet werden, da es Literaturdaten für verschiedene Hydratphasen, auch für hydrierte Doppelcarbonate gibt. Die folgenden Gleichungen verdeutlichen die Vorgehensweise:



Ausgehend von Literaturdaten erfolgt zunächst die Berechnung der Dehydratationsenthalpie für $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ebenso für $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gemäß den zuvor aufgeführten Gleichungen. Anhand der so ermittelten Daten wird auf ein zweifach hydriertes Doppelcarbonat geschlossen, indem gemäß (Gl. 25) die zuvor berechneten Daten für ein $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ein $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zusammengefasst werden. Hierüber ist ein Rückschluss auf ein zweifach hydriertes Doppelcarbonat möglich und es kann nun anhand der bereits bestimmten Dehydratationsenthalpie auf die Bildungsenthalpie und –entropie des Doppelcarbonates geschlossen werden (Tabelle 4). Schließlich erfolgt die Bestimmung der Reaktionsenthalpie für das Doppelcarbonat.

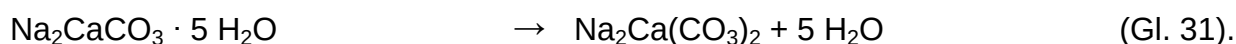
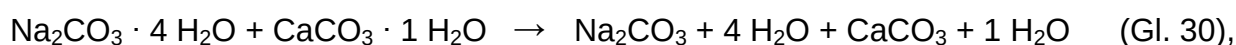
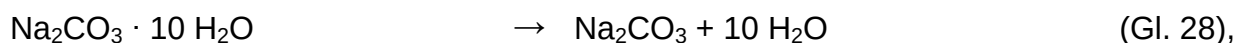
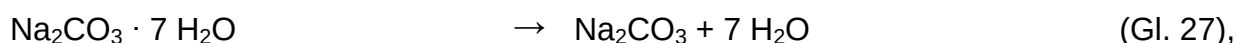
Tabelle 4: Ergebnis thermodynamische Daten für Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ mittels Dehydratation von $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet; Daten aus Tabelle 29 entnommen.

	T [K]	H°(T) [kJ/mol]	S°(T) [J/(mol·K)]	G°(T) [kJ/mol]
	298.15			
Na_2CO_3		-1129.7	135.0	-1167.0
CaCO_3		-1206.9	92.7	-1234.6
$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	H_f	-2364.2	439.9	-2495.3
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	H_r	-27.6	212.2	-93.7

Die durch Dehydratation des zweifach hydrierten Doppelcarbonates berechnete Reaktionsenthalpie für ein Doppelcarbonat zeigt ebenfalls eine exotherme Bildung. Zur

weiteren Untermauerung der bisherigen Ergebnisse wird der Dehydratationsansatz für ein fünffach hydriertes Doppelcarbonat durchgeführt.

Ein weiterer Rückschluss wird anhand von mehrfach hydrierten Doppelcarbonaten durchgeführt. Hierbei wird zunächst für ein $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ jeweils die Reaktionsenthalpie des Doppelcarbonates berechnet. Des Weiteren werden die Daten für ein $\text{CaCO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ benötigt. Auf diese Weise wird von den Standardenthalpien mehrfach hydrierter Doppelcarbonate auf die des Doppelcarbonates geschlossen. Weiterhin kann dann auf ein x-beliebig hydriertes Doppelcarbonat bilanziert werden. Da in der Literatur die Standardenthalpie für ein fünffach hydriertes Doppelcarbonat vorhanden ist, erfolgt die Kalkulation der Reaktionsenthalpie für ein Doppelcarbonat indem die zuvor berechneten Daten für ein theoretisch vierfach hydriertes Na_2CO_3 und ein einfach hydriertes CaCO_3 zusammengefasst werden. Anhand der bestimmten Dehydratationsenthalpien erfolgt nun die Berechnung der Bildungsenthalpie und –entropie für das Doppelcarbonat und dadurch dann die Bestimmung der Reaktionsenthalpie des Doppelcarbonates.



Das Ergebnis der oben angeführten Bilanzierung für die Bildungsenthalpie und –entropie des Doppelcarbonates ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Ergebnis thermodynamische Daten für Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ mittels Dehydratation von $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ berechnet; Daten aus Tabelle 29 entnommen.

	T [K]	H°(T) [kJ/mol]	S°(T) [J/(mol·K)]	G°(T) [kJ/mol]
	298.15			
Na_2CO_3		-1129.7	135.0	-1167.0
CaCO_3		-1206.9	92.7	-1234.6
$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	H _f	-2361.5	443.0	-2493.6
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	H _r	-24.9	215.3	-92.0

Das Ergebnis für die Dehydratation des $\text{Na}_2\text{CaCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bestätigt die Ergebnisse aus den Berechnungen von Kröger und der Dehydratation des $\text{Na}_2\text{CaCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Bildung des Doppelcarbonates ein exothermer Vorgang ist.

Zur weiteren Verifizierung wird im nächsten Kapitel ein dritter Ansatz zur Bestimmung der Bildung des Doppelcarbonates angeführt.

3.1.3 Abschätzung der Standardbildungsenthalpie und –entropie mittels Kationen-Austausch

Im Folgenden wird die Bildungsenthalpie bzw. –entropie für das zweikomponentige Doppelcarbonat mittels Kationen-Austausch kalkuliert. Aufgrund der bisher nicht ausreichend bestimmten thermodynamischen Daten für das Doppelcarbonat $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, welche es aber sehr wohl beispielsweise für einen Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) gibt, erfolgt der Austausch von Kationen um auf diese Weise auf das Doppelcarbonat zu schließen. Anhand der folgenden Gleichungen wird die Vorgehensweise deutlich:



Es wird vorausgesetzt, dass die Reaktionsenthalpie nahezu null ist. Die anhand dieser Bilanzierung erhaltenen Ergebnisse für ein Doppelcarbonat sind aus Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Ergebnis thermodynamische Daten für Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ mittels Kationen-Austausch anhand von Daten aus Tabelle 29 berechnet.

	T [K]	H°(T) [kJ/mol]	S°(T) [J/(mol·K)]	G°(T) [kJ/mol]
	298.15			
$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ aus (Gl. 32)	H _f	-2373.2	429.1	-2501.2
	H _f	-36.6	201.4	-96.7
$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ aus (Gl. 33)	H _f	-2348.6	458.4	-2485.3
	H _r	-12.0	230.7	-80.8

Zunächst kann auch anhand dieser Ergebnisse auf eine exotherme Bildung des Doppelcarbonates geschlossen werden.

3.1.4 Zusammenfassende Darstellung zur Bildung des Doppelcarbonates

In diesem Kapitel werden die zuvor durchgeführten Berechnungen hinsichtlich der exothermen und endothermen Bildung des Doppelcarbonates gegenübergestellt (Tabelle 7). Zunächst sei darauf hingewiesen, dass die Daten für die jeweilige Berechnungsmethode zu einem Wert gemittelt wurden. Auf diese Weise ist nun ein Resümee möglich.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der Standardbildungsenthalpien und –entropien aus den Berechnungen.

Verfahren zur Bestimmung		T [K]	H°(T) [kJ/mol]	S°(T) [J/(mol·K)]	G°(T) [kJ/mol]
		298.15			
	Na ₂ CO ₃		-1129.7	135.0	-1167.0
	CaCO ₃		-1206.9	92.7	-1234.6
Ggw.- Reaktionen nach Kröger	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	H _f	-2362.0	436.3	-2492.0
	Na ₂ CO ₃ + CaCO ₃ = Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	H _r	-25.3	208.5	-87.5
Dehydratation mit 2 H ₂ O	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	H _f	-2364.2	439.9	-2495.3
	Na ₂ CO ₃ + CaCO ₃ = Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	H _r	-27.6	212.2	-90.8
Dehydratation mit 5 H ₂ O	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	H _f	-2361.5	443.0	-2493.6
	Na ₂ CO ₃ + CaCO ₃ = Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	H _r	-24.9	215.3	-89.1
Kationen- Austausch	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	H _f	-2360.9	443.7	-2493.2
	Na ₂ CO ₃ + CaCO ₃ = Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	H _r	-24.3	216.0	-88.7

Zusammenfassend ist nach Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den verschiedenen Berechnungsmethoden für die Bildungsenthalpien und –entropien und auch der Reaktionsenthalpien für das Doppelcarbonat die Bildung des Doppelcarbonates ein exothermer Vorgang. Aus den Abschätzungen ergibt sich H° = -2362.1 ± 1.4 kJ/mol und S° = 213.0 ± 3.4 J/(mol·K).

Im Folgenden ist mittels einer DTA-TG-Messung die Bildung des Doppelcarbonates experimentell überprüft worden (siehe Abbildung 8). Eine nähere Erläuterung zur Methode ist in Kapitel 4.4.2 aufgeführt.

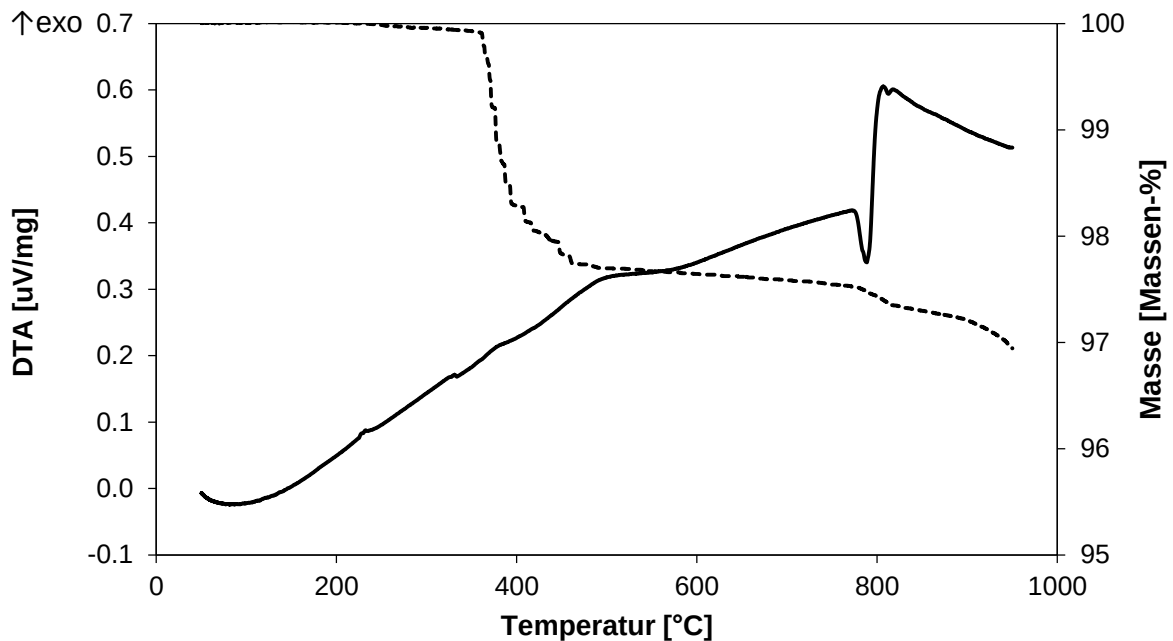


Abbildung 8: Bildung des Doppelcarbonates aus 50 mol-% Soda und 50 mol-% Kalkstein mittels DTA-TG-Messung nachgestellt; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal; 1. Versuch.

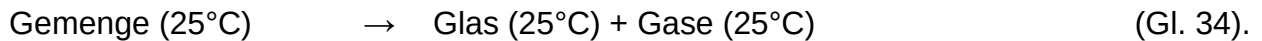
Wie in Abbildung 8 dargestellt, ist zunächst bei etwa 800 °C ein relativ scharfer endothermer Peak erkennbar. Unmittelbar darauf folgt ein exothermer Peak. Dies lässt den Schluss zu, dass sich die Bildung des Doppelcarbonates ($H^m = 50.8 \text{ kJ/mol}$) und das Schmelzen ($H_r = -25.9 \text{ kJ/mol}$) überlagern.

3.2 Thermodynamik

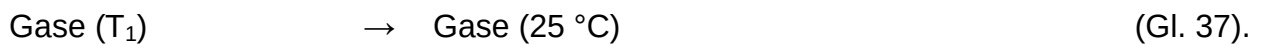
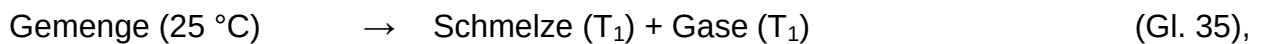
Mittels der folgenden Berechnungen werden thermodynamische Größen kalkuliert, wie zum Beispiel die zur Glasschmelze benötigte Wärmemenge oder der chemische Wärmebedarf. Mit dieser Kalkulation geht eine Gegenüberstellung von einem konventionellen Gemenge und einem Gemenge, welches mit dem bereits angeführten Doppelcarbonat versetzt ist, einher.

Zur Berechnung des Wärmebedarfs oder zur Bilanzierung einer Wanne bedarf es vieler verschiedener Faktoren. Zunächst sei erwähnt, dass die benötigte Wärmemenge zur Umsetzung einer Glasschmelze sowohl eine Funktion der Konzeptionierung und des Betriebszustandes eines Schmelzaggregats als auch abhängig vom Gemenge ist.

Mittels der Thermochemie kann für eine festgelegte Durchsatzrate der Wärmebedarf für das Gemenge berechnet werden [33–35]:



Hierüber gewinnt man Aufschluss über den Anteil der chemischen Energie, welche als $\Delta H^{\circ}_{\text{chem}}$ bezeichnet wird und formal für die Bildungswärme des Glases steht. Als charakteristische Größe kann diese eindeutig einem Gemenge zugewiesen werden. Mittels Kalorimeter kann diese Größe für folgende unabhängige Gleichungen bestimmt werden:



T_1 muss hierbei so hoch gewählt sein, dass alle Reaktionen vollständig beendet sind. Eine Gegenüberstellung für ein konventionelles Gemenge und ein Gemenge, welches mit dem zweikomponentigen Doppelcarbonat versetzt ist, erfolgt lediglich anhand theoretischer Berechnungen. Der Einsatz eines Doppelcarbonates ist bisher im industriellen Maßstab nicht getestet worden, so dass es auch keine Produktionsparameter gibt.

Die zur thermodynamischen Charakterisierung eines Gemenges benötigten vier Kenngrößen sind der chemische Wärmebedarf $\Delta H^{\circ}_{\text{chem}}$, der Wärmeinhalt der Schmelze $\Delta H_{T(\text{Glas})}$ bei Entnahmetemperatur, der Wärmeinhalt der Gemengegase $\Delta H_{T(\text{Gas})}$ bei Abgastemperatur und der Scherbenanteil im Gemenge (siehe (Gl. 38)).

3.2.1 Energiebilanz eines konventionellen Gemenges vs. Gemenge mit Doppelcarbonat

Im Weiteren wird nun eine Energiebilanz unter Bezug auf ein Doppelcarbonat (DC-MEAN) aufgeführt, welches explizit für die Behälterglasindustrie entwickelt wurde. In der folgenden Tabelle 8 ist die Energiebilanz eines Gemenges mit dem dreikomponentigen Doppelcarbonat DC-MEAN im Vergleich zu einem konventionellen Gemenge dargestellt. Es sei angemerkt, dass jetzt $T_1 = T_{\text{ex}}$ bei der Schmelze entspricht.

Gemäß dieser berechneten thermodynamischen Daten folgt in Tabelle 8 eine Übersicht zur Energiebilanz eines mit Doppelcarbonat versetzten Gemenges im Vergleich zu einem Referenzgemenge aus konventionellen Rohstoffen. Im Folgenden sind die Energien zur Produktion eines Glases bilanziert.

Zunächst werden die Enthalpien der Rohstoffe kalkuliert und als $H^{\circ}_{\text{Rohstoff}}$ dargestellt. Im Weiteren folgt dann die Standardbildungsenthalpie für das Glas und die der Gase. Ergänzend ist die chemische Energie H°_{chem} , welche im oberen Teil dieses Kapitels erläutert ist, aufgeführt. Eine weitere wichtige Kenngröße ist $H_{T(\text{Glas})}$, welches die erforderliche Wärmemenge zur Umsetzung des Gemenges zur Glasschmelze darstellt. Hierzu sind die Temperaturen 25 °C und 1300 °C ausgewählt, da diese die Temperaturskala für die meisten Produktionsprozesse widerspiegeln. Auf einen Scherbenanteil y_c wird in dieser Bilanzierung nicht explizit eingegangen, welcher bei Bedarf aber wie folgt abgebildet werden kann [36]:

$$\Delta H_{\text{ex}} = \Delta H^{\circ}_{\text{chem}} \cdot (1 - y_c) + \Delta H_{T(\text{Glas})} \quad (\text{Gl. 38}).$$

Tabelle 8: Vergleich der Energiebilanz für ein Gemenge versetzt mit dem Doppelcarbonat DC-MEAN und einem Gemenge bestehend aus konventionellen Rohstoffen.

	Gemenge DC-MEAN	Gemenge REF	T
	[kWh/t]	[kWh/t]	[°C]
$H^{\circ}_{\text{Rohstoff}}$	4618.4	4616.4	
H°_{Glas}	3917.7	3917.6	
H°_{Gas}	526.5	526.5	
H°_{chem}	174.3	172.3	
$H_{T(\text{Gas})}$	28.5	28.5	25
$H_{T(\text{Glas})}$	437.2	437.2	1300
H_{ex}	611.5	609.5	

Die Daten in Tabelle 8 zeigen die Ergebnisse der Energiebilanz für die zu vergleichenden Gemenge. Alle Werte die mit Glas und Gas bezeichnet sind, müssen einander entsprechen, da das Produkt als solches sowohl mit einem konventionellen Rohstoff als auch mit einem synthetisierten Doppelcarbonat gleich sein soll. Generell muss der Wärmeinhalt in einer Schmelze mit einer chemisch identischen Zusammensetzung immer gleich sein.

Bei reinen Phasen als Rohstoffe ergäbe sich ein ganz kleiner nahezu vernachlässigbarer energetischer Nachteil für ein Gemenge versetzt mit Doppelcarbonat von 2.0 kWh/t auf H_{ex} , etwa 0.4 %. Generell kann als Resümee aus dieser Übersicht die Erkenntnis gewonnen werden, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen einem konventionellen Gemenge und einem Gemenge mit Doppelcarbonat

versetzt ist, dass das konventionelle Gemenge Dolomit enthält. Ein realer Dolomit ist ein energetisch nicht leicht zu bestimmender Rohstoff, da das H° von realem Dolomit zwischen 3.45 und 3.52 kWh/kg variieren kann. Dadurch kann das H_{ex} zwischen 606 und 613 kWh/t schwanken. Dieser energetisch unsichere und zudem auch noch zur Dekrepitation neigende Rohstoff ist in einem Gemenge mit Doppelcarbonat versetzt nicht mehr enthalten, wodurch ein vorteilhafteres Schmelzverhalten in jedem Fall vorliegt. Als Fazit bezüglich einer Energiebilanz kann festgehalten werden, dass H_{ex} eines konventionellen Gemenges in Abhängigkeit des verwendeten Dolomits mal leicht unter, mal leicht über dem eines Gemenges versetzt mit Doppelcarbonat liegen kann.

3.3 Bestimmung der Reaktionsordnung

Aufgrund der Tatsache, dass zur Umsetzung eines Gemenges mit Doppelcarbonat zur Schmelze geringfügig mehr Energie benötigt kann bzw. eine ähnliche Energiemenge benötigt im Vergleich zu einem konventionellen Gemenge, bedarf es einer Erklärung, wie es dennoch zu einem schnelleren und besseren Aufschmelzverhalten (siehe Kapitel 4) kommt. Hier liegt die Vermutung nahe, dass eine bessere Reaktionskinetik innerhalb des Gemenges vorliegt. Im folgenden Kapitel gilt es dies zu verifizieren. Allen Berechnungen bezüglich der Kinetik eines Rohstoffes oder Gemenges liegt die folgende fundamentale Gleichung zur Darstellung und Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit zugrunde [37]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha)^n \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 39}),$$

wobei T die Temperatur in K ist, α der Reaktionsumsatz, E_A entspricht der Aktivierungsenergie, R ist die allgemeine Gaskonstante, n die Reaktionsordnung und t die Zeit in s:

$$\alpha = 1 - \left(1 - \frac{t}{t^*}\right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (\text{Gl. 40}),$$

t^* beschreibt die Zeit, die zur vollständigen Umsetzung der Reaktion benötigt wird.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{1-n} \cdot \frac{1}{t^*} \cdot (1-\alpha)^n \quad (\text{Gl. 41}).$$

Um die Reaktionsordnung n für die Zersetzung eines Rohstoffes oder eines Gemenges zu bestimmen, kann die Kissinger Methode angewandt werden. Dabei werden DTA-TG Messungen für verschiedene Auswertungen benötigt. Eine davon ist die Aktivierungsenergie E_A anhand von DTA-TG Messungen mit verschiedenen Heizraten

zu bestimmen. Weiterhin kann die Reaktionsordnung anhand der Symmetrie von DTA-Peaks ausgewertet werden. Die dritte Art basiert auf isothermen Messungen des Gewichtsverlusts. Die letzte Methode ist die sogenannte Methode nach Speyer. Im Folgenden wird lediglich die Methode nach Speyer erklärt und angewendet.

Methode nach Speyer

Die Methode nach Speyer [38] geht ebenfalls von der fundamentalen Gleichung zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit aus. Hierzu werden zunächst folgende Definitionen vorgenommen:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha' \quad (\text{Gl. 42}),$$

und

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \alpha'' \quad (\text{Gl. 43}).$$

Es wird die zweite Ableitung des Reaktionsumsatzes bestimmt:

$$\alpha'' = A \cdot n \cdot (1-\alpha)^{n-1} \cdot (-\alpha') \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) + A \cdot (1-\alpha)^n \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot \frac{E_A}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (\text{Gl. 44}).$$

Bei einer konstanten Heizrate q kann dies zu

$$\alpha'' = \left(-\frac{n}{1-\alpha} + \frac{E_A}{RT^2}\right) \cdot \alpha' \quad (\text{Gl. 45}),$$

vereinfacht werden. Trägt man dies zu einer Geraden auf,

$$T^2 \cdot \frac{\alpha''}{\alpha'} = -n \cdot T^2 \cdot \frac{\alpha'}{1-\alpha} + \frac{E_A}{R} \cdot q \quad (\text{Gl. 46}),$$

und vereinfacht zu

$$Y = -n \cdot X + \frac{E_A}{R} \cdot q \quad (\text{Gl. 47}),$$

so erhält man $-n$ als Steigung und einen Achsenabschnitt von $\frac{E_A}{R} \cdot q$.

In Kapitel 5.1.4 wird mittels der zuvor aufgeführten Gleichungen eine Auswertung des Aufschmelzverhaltens für die verschiedenen Doppelcarbonate im Vergleich zu einem konventionellen Kalkstein durchgeführt.

4 Experimenteller Teil

Die folgenden Unterkapitel beinhalten die beiden Ansätze zur Optimierung eines Gemenges bzw. Rohstoffes, die verwendeten Vorbehandlungsmethoden und den generellen Einsatz eines Doppelcarbonates. Im Weiteren folgt dann die Verifikation dieses Einsatzes mittels Überprüfung anhand einer Up-Scaling Methode. Ebenso ist ein Versuchsplan dargestellt.

4.1 Optimierungsansätze

In diesem Kapitel erfolgt die Unterscheidung zweier Optimierungsansätze und die Beschreibung der Vorgehensweise dabei. Generell gibt es mehrere Möglichkeiten zur Optimierung eines Gemenges. Die erste Möglichkeit zur Optimierung stellt einen Rohstoffvergleich dar. Hierbei gilt es für eine bereits bestehende Anwendung Rohstoffe aus unterschiedlichen Quellen miteinander zu vergleichen. Das Produkt und die Glaszusammensetzung sollen dabei jedoch unangetastet bleiben. Diese Rohstoffe unterscheiden sich von dem bisherigen Rohstoff lediglich in der Herkunft und in der Reinheit/Qualität. Ein Vergleich der beiden Rohstoffe wird mittels der Up-Scaling Methode (siehe Kapitel 4.4) durchgeführt. Des Weiteren gibt es einen zweiten Optimierungsansatz, wobei für eine bestehende Anwendung ein oder mehrere Rohstoffe so optimiert bzw. vorbehandelt werden, um auf diese Weise beispielsweise eine Umsatzsteigerung zu erzielen. Diese Strategie ist wesentlicher Inhalt dieser Arbeit.

4.1.1 Optimierungsansatz I

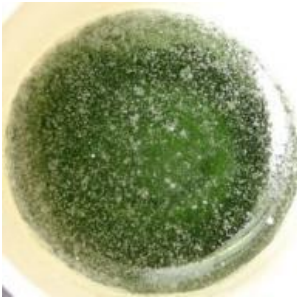
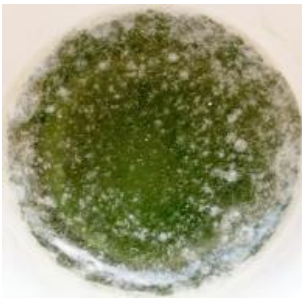
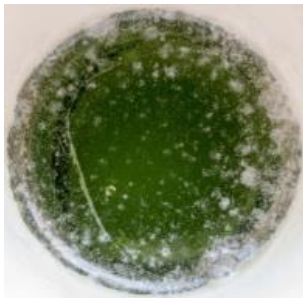
Das Ziel dieses ersten Ansatzes im Rahmen dieser Arbeit ist der Vergleich zweier Al_2O_3 -Träger für die Glasfaserindustrie. Der bisher verwendete Rohstoff wird einem Rohstoff aus einem neuen Abbaugbiet gegenübergestellt. Zunächst erfolgt ein erster experimenteller Vergleich mittels der Methode der Batch-Free Time. Wird anhand dieses Tests ein gravierender Unterschied im Aufschmelzverhalten deutlich, erfolgen sowohl eine grundlegendere Charakterisierung des Rohstoffs als auch weitere Schmelztests. Zudem kann anhand von thermodynamischen Berechnungen eine Gegenüberstellung der zu vergleichenden Rohstoffe im Gesamtkontext eines Gemenges vorgenommen werden. Für diese angeführte beispielhafte Optimierung erfolgt die Charakterisierung anhand einer veröffentlichten E-Glas-Zusammensetzung (Tabelle 9).

Tabelle 9: E-Glas-Zusammensetzung [39].

Glaszusammensetzung [Ma.-%]	
SiO ₂	57.5
Al ₂ O ₃	14.0
Na ₂ O	0.7
K ₂ O	0.1
CaO	23.5
MgO	2.5
B ₂ O ₃	1.3

Im Weiteren wird lediglich die Auswertung mittels Batch-Free Time gezeigt. Hierbei wird ein Gemenge auf ein bereits vorbereitetes Wärmereservoir nachchargiert und für verschiedene Verweilzeiten im Ofen ausgelagert. Eine detaillierte Darstellung der Versuchsmethode ist in Kapitel 4.4.3 aufgeführt. Mittels der Versuchsmethode Batch-Free Time sind die beiden Al₂O₃-Träger in Verbindung mit einem industriellen Gemenge getestet worden. Die Ergebnisse zu diesen Versuchen sind in Tabelle 10 aufgezeigt und liegen jeweils als Doppelversuch vor.

Tabelle 10: Batch-Free Time Ergebnisse Al₂O₃-Träger; 1. Versuch.

Probe	5 Minuten	10 Minuten	15 Minuten
1			
2			

Anhand der Bilder ist bei beiden Versuchsdurchgängen für den Al_2O_3 -Träger 1 erkennbar, dass nach einer Verweilzeit von 5 Minuten noch eine signifikante Menge an Gemenge auf der Oberfläche vorhanden ist. Nach 10 Minuten hingegen sind schon weit mehr als 70 % des nachgeladerten Gemenges aufgeschmolzen, wohingegen nach einer Verweilzeit von 15 Minuten das Gemenge nahezu vollständig aufgeschmolzen ist. Im Vergleich zur ersten Probe benötigt ein Gemenge mit Al_2O_3 -Träger 2 eine deutlich längere Verweilzeit im Ofen. Zwischen den Proben nach 10 und 15 Minuten Verweilzeit ist kein deutlicher Unterschied erkennbar. Vergleicht man nun die beiden Proben, ist dies ein erster Hinweis darauf, dass Al_2O_3 -Träger 1 in Kombination mit einem Gemenge deutlich schneller umgesetzt wird als Al_2O_3 -Träger 2. Weiterhin zeigen auch die thermodynamischen Berechnungen einen Vorteil des Al_2O_3 -Träger 1, da dieser im Gegensatz zum Al_2O_3 -Träger 2 nach Implementierung in ein Gemenge ca. 60 kWh/t weniger Energie zur Umsetzung benötigt.

4.1.2 Optimierungsansatz II

Der zweite Optimierungsansatz und Hauptteil dieser Arbeit befasst sich mit dem Ziel eine Umsatzsteigerung eines Glasgemenges zur Glasschmelze zu erzielen. Hierbei liegt der Fokus auf Glasgemengen für die Behälterglas- und Flachglasindustrie. Die Vorgehensweise bei dieser Möglichkeit zur Optimierung besteht darin, ausgehend von verschiedenen, vorgegebenen Bedingungen einen oder mehrere Rohstoffe zu untersuchen und daraus einen neuen effizienteren Rohstoff zu generieren. Aus Kapitel 2 ist bereits ersichtlich, welche Anforderungen es zu berücksichtigen gilt und die kommenden Unterkapitel zeigen die Vorgehensweise dieses Ziel zu verfolgen.

4.2 Gemengevorbehandlung mittels Agglomeration von Rohstoffen

Mittels einer Gemengevorbehandlung soll generell eine Energieersparnis und damit eine Kostenersparnis beim Einschmelzen erreicht werden. Dies kann beispielsweise anhand von Pelletisierung erfolgen. Pellets absorbieren in einem Temperaturbereich bis 800 °C fünfmal mehr Strahlung als ein konventionelles Gemenge. Des Weiteren soll laut [40] die Schmelztemperatur schneller erreicht werden und sich eine Verkürzung der Schmelzzeit zwischen 20 % und 40 % ergeben, wobei diese Aussage zunächst verifiziert werden sollte.

Eine Gemengevorbehandlung dient meist einer dem Schmelzprozess vorgegliederten Zusammenführung bzw. Optimierung der Rohstoffe. Wie bereits erwähnt, gilt es auf jede erdenkliche Weise die Effizienz des Glasgemengeumsatzes zur Glasschmelze zu steigern. Im Weiteren werden drei Möglichkeiten aufgeführt, anhand derer eine solche Umsatzsteigerung theoretisch möglich ist.

Generell gilt es jedoch auch zu berücksichtigen, dass eine Vorbehandlung des Gemenges mit Kosten verbunden ist. Es sollte also in weiteren Untersuchungen nicht nur die Effizienz dieser Gemengevorbehandlung, sondern auch der Nutzen den Kosten gegenübergestellt werden. Im Weiteren sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gemengevorbehandlungsmethoden der Agglomeration dargestellt.

Pellets

Eine erste Möglichkeit der Umsatzsteigerung eines Glasgemenges ist der Einsatz von Pellets. Eine solche wird aufgrund einer Zeitersparnis vermutet, indem die Läuterungs- und Homogenisierungsphase durch das Pelletieren verkürzt wird. Diese Verkürzung kann einerseits durch eine Verringerung des Aufschäumens beim Aufschmelzen und andererseits durch die bessere, homogenere Verteilung der Rohstoffe in jedem Pellet eintreten. Durch eine homogene Verteilung des Glasgemenges ist ebenfalls eine homogene Verteilung der Oxide gegeben, wodurch eine homogenere Schmelze schneller entsteht, da sich die einzelnen Bindungspartner in unmittelbarer Nähe zueinander befinden. Zusätzlich bewirkt ein verringertes Aufschäumen auch einen geringeren Angriff auf das Feuerfestmaterials im Schmelzaggregat.

Mittels der Gemengevorbehandlung des Pelletierens wird in dieser Arbeit die Idee einer zweistufigen Gemengeumsetzung verfolgt (Kapitel 5.4, VII). Der Aufbau eines solchen heterogenen Pellets im Vergleich zu einem herkömmlichen homogenen Pellet ist in Abbildung 9 dargestellt.

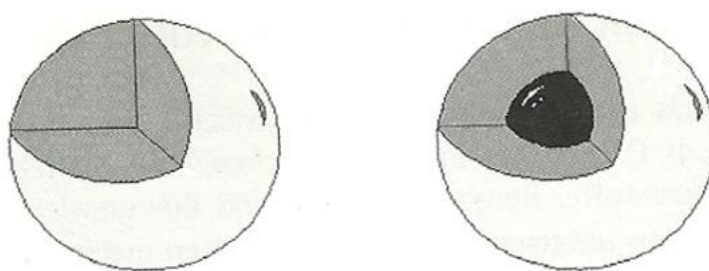


Abbildung 9: Homogenes Pellet (links) und heterogenes Pellet (rechts) [41].

Durch eine günstige Kombination von Rohstoffen bei der Herstellung dieser Pellets, wird die gewünschte Umsatzsteigerung erreicht. Zusätzlich bietet eine Agglomeration mittels Pelletieren den Vorteil, dass sich die Rohstoffe bereits in der gewünschten Zusammensetzung befinden. Hierzu wird zunächst ein Innengemenge pelletiert, welches in einem zweiten Schritt mit einem Außengemenge ummantelt wird. Das Innen- und Außengemenge entspricht in Kombination der gewünschten industriellen Glaszusammensetzung.

Presslinge

Eine weitere Möglichkeit ein Gemenge vorzubehandeln ist dieses zu Verpressen, wobei im Weiteren zwischen Presslingen und Tabletten unterschieden wird. Bei den Presslingen handelt es sich um Proben, die mittels einer Uniaxialpresse mit einem Druck von 10-15 kN und einem Durchmesser von 1 cm aus Gemenge oder Rohstoffen manuell hergestellt werden. Jeder Pressling entsteht aus einem Gemenge, welches mittels Gemengeberechnung gemäß der vorgegebenen industriellen Glaszusammensetzung berechnet wird.

Tabletten hingegen werden mittels einer Tablettenpresse in einem kontinuierlichen Prozess hergestellt. Diese Herstellungsweise findet in der Pharmazie täglich Anwendung. Für die hier betrachteten Versuche wird die zu tablettierende Probe, in diesem Fall das Gemenge, vorbereitet und in einen Vorratsbehälter an der Presse gegeben. Mit Hilfe eines kleinen Motors wird die Probe über einen Trichter in ein Stempelkissen gefüllt und dann tablettiert. Das Produkt wird im Weiteren als Tablette bezeichnet und ist etwa 3 mm dick und hat einen Durchmesser von 5 mm.

4.3 Einsatz von Doppelcarbonat

Für den Optimierungsansatz II wird in Anlehnung an das Phasendiagramm von Niggli und die Ergebnisse von Kröger ein optimierter Rohstoff aus Soda und Kalkstein – ein Doppelcarbonat – anhand einer Schmelzroute hergestellt. Im Zuge der ziel- und anwendungsorientierten Forschung ist dieser Gedanke mit einem Doppelcarbonat für die Behälterglasindustrie angewendet worden, so dass ein anfänglich zweikomponentiges Doppelcarbonat bestehend aus Soda und Kalkstein zu einem dreikomponentigen Doppelcarbonat, zusammengesetzt aus Soda, Kalkstein und Dolomit erweitert wird. Im folgenden Kapitel wird die Umsetzung dieses Lösungsansatzes beschrieben.

4.3.1 Herstellung des Doppelcarbonates

Der Grundgedanke des Optimierungsansatzes II sollte zunächst gemäß Daten aus der Literatur mit einem zweikomponentigen Doppelcarbonat bestehend aus Soda und Kalkstein (60 mol-% Soda und 40 mol-% Kalkstein) realisiert werden, welches im Laufe der Versuche auf ein mögliches dreikomponentiges Doppelcarbonat bestehend aus Soda, Kalkstein und Dolomit (DC-MEAN) erweitert wird.

Zunächst erfolgen Vorversuche mit dem zweikomponentigen Doppelcarbonat. Aufgrund dieser Ergebnisse und dem Einsatz in der Behälterglasindustrie, wird dieses

Doppelcarbonat anhand einer Datenbank bestehend aus 31 industriellen Behälterglaszusammensetzungen dahingehend optimiert, dass es für Zusammensetzungen mit einem mittleren Anteil an Magnesiumoxid als Rohstoff fungieren kann. Dieses Doppelcarbonat wird im weiteren Verlauf als DC-MEAN deklariert. Die Zusammensetzung von DC-MEAN ist Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11: Zusammensetzung des dreikomponentigen Doppelcarbonates DC-MEAN.

	Gewichtsanteil		Oxidanteil
	[g/100g]		[g/100g]
Soda	51.82	Na ₂ O	30.3
Kalkstein	25.29	CaO	21.1
Dolomit	22.89	MgO	5.0
Summe	100.00	CO ₂	43.6

Der zuvor dargestellten Tabelle kann zunächst die gewünschte carbonatische Zusammensetzung des dreikomponentigen Doppelcarbonates in g/100g entnommen werden. Im Weiteren ist der Oxidanteil aufgeführt, welcher für eine Mengereberechnung benötigt wird.

Die Herstellung des zwei- und dreikomponentigen Doppelcarbonates erfolgt gleichermaßen und hierzu wird die Einwaage ebendieser mit 10 K/min auf eine Endtemperatur von 900 °C aufgeheizt und 1.5 - 2 Stunden lang unter einer CO₂ - Atmosphäre gehalten.

Mit diesen Parametern wird eine carbonatische Schmelze, gemäß dem Phasendiagramm von Niggli, generiert. Für eine industrielle Produktion eines solchen Doppelcarbonates, sowohl des zwei- als auch dreikomponentigen, bedarf es einer an den Glasschmelzprozess angegliederten Herstellung. In Kapitel 5.3 wird darauf näher eingegangen.

4.4 Verifikation des Einsatzes eines Doppelcarbonates mittels Up-Scaling

Die Effizienz von Rohstoffen oder eine komplette Mengekomposition kann anhand von diversen Versuchsmethoden getestet werden. Hierbei ist von Interesse, wie sich der zu untersuchende Rohstoff in einem industriellen Gemenge verhält. Verschiedene Vorgehensweisen zur Überprüfung der gewünschten Anforderungen sind möglich,

wobei eine Charakterisierung mittels eines Up-Scaling-Prinzips sich als sinnvoll erwiesen hat. Dieses Prinzip basiert auf einem steigenden Probenmaßstab vom mg- zum kg-Bereich. Die Versuchsmethoden werden in vier Skalen klassifiziert: Mikro-, Meso-, Makro- und Industrie-Skala.

Zunächst werden die einzelnen Rohstoffe (Mikro-Skala) analysiert. Anhand dieser Ergebnisse folgt dann eine Gemengeberechnung für den jeweiligen Anwendungsbereich. Dieses Gemenge wird in einem Probenmaßstab von 10^{-3} g bis hin zu 10^6 g untersucht. Entsprechend dem Ergebnis erfolgt eine Überprüfung im industriellen Maßstab. Die verwendeten Untersuchungsmethoden sind den Skalen zugeordnet in diesem Kapitel dargestellt.

Im Folgenden wird der Einsatz eines Doppelcarbonates mittels der bereits aufgeführten Up-Scaling-Methode überprüft. Zunächst sind die verwendeten Methoden der verschiedenen Skalen beschrieben.

4.4.1 Grundlegende Analysemethoden

Zu den grundlegenden Analysemethoden zählen Röntgenfluoreszenz-Analyse (XRF) und Röntgenbeugung (XRD), welche nicht weiter erläutert werden. Weiterhin kann eine Charakterisierung bzw. Klassifizierung der Rohstoffe mittels Siebanalyse oder Lasergranulometrie erfolgen.

4.4.2 Mikro-Skala

Auf der Mikro-Skala werden Proben mit einer Masse von 10^{-3} g bis 1 g verwendet. Im Folgenden sind die verwendeten Versuchsmethoden beschrieben.

DTA-TG

Mittels der Differenz-Thermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz einer Probe im Vergleich zur Referenzprobe beim Aufheizen oder beim Abkühlen gemessen. Hierdurch wird es ermöglicht chemische Reaktionen und endo- bzw. exotherme Umwandlungen zu erfassen. Die Ursache für endotherme Effekte liegen beispielsweise in Phasenumwandlungen, Reduktionen und Dehydratationen, sie können auch durch Zersetzungsreaktionen entstehen. Exotherme Effekte werden wiederum durch Kristallisation, Oxidationen oder aber auch durch Zersetzungsreaktionen hervorgerufen. Zur Identifizierung von Proben werden die Anzahl, Lage der verschiedenen Peaks und auch die Schärfe dieser Signale verwendet. Anhand der Form des Signals (Breite, Schärfe) kann man eine Interpretation vornehmen. Beispielsweise unterscheiden sich

ein physikalischer und ein chemischer Peak in der Breite, während eine Zersetzung einen eher gezackten Verlauf annimmt. [42, 43]

Mittels der Thermogravimetrie (TG) kann die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Hierbei wird ein bestimmtes Heizprogramm vorgegeben. Ursachen für die Massenänderung liegen z. B. in der Dehydratation, Zersetzung oder Oxidation. Die Atmosphäre muss berücksichtigt werden [42, 43].

Eine Kopplung dieser Methoden ermöglicht eine Charakterisierung der einzelnen Rohstoffe im direkten Vergleich zu den Gemengen aus ebendiesen. Mittels der Einzelanalysen können anhand der Peaks in einem Gemenge Rückschlüsse auf das Aufschmelzverhalten gezogen werden.

4.4.3 Meso-Skala

Der Probenmaßstab der Versuche im Bereich der Meso-Skala liegt zwischen 1 g und 10^3 g.

ThermoOpticalMeasureMentInstrument (TOMMI)

Das TOMMI (ThermoOpticalMeasureMentInstrument) ist ein Gerät, mit dem die optische Veränderung der Probenmaße während eines Aufheizvorgangs aufgezeichnet werden kann. Dieses Gerät wurde vom Fraunhofer Institut für Silicatiforschung in Würzburg, entwickelt. Das TOMMI ist eine Kombination aus Kammerofen und Beobachtungsoptik. Durch zwei Messfenster kann der Schatten der Probe (2 x 2 cm) im Gegenlicht von einer Kamera aufgenommen werden. Hierbei werden die vertikale und die horizontale Probenschwindung beobachtet. Zusätzlich wird die Masse mittels einer Waage aufgezeichnet. Über das vorher festgelegte Heizprogramm kann dann die Masse und die Probengröße in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden. Die hierbei aufgezeichneten Daten (Breite, Höhe und Fläche) werden mittels einer Software auf einem PC gespeichert. Es können Versuche bis zu einer maximalen Temperatur von 1750 °C durchgeführt werden [44].

Mittels dieser Methode kann das Aufschmelzverhalten oder auch das Benetzungsverhalten einer Probe aufgezeichnet werden. Weiterhin können aber auch Schlüsse über den Massenverlust gezogen werden. In diesem Fall liegt das Interesse auf dem Aufblähen der Probe. Ist dieses stark, kann davon ausgegangen werden, dass dies auch in einem industriellen Prozess stattfindet und somit das Feuerfestmaterial in höherem Umfang angegriffen wird.

Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird gewählt, da diese als der Indikator für das erste Auftreten der Schmelzphase [45] gilt. Die elektrische Leitfähigkeit ist verbunden mit Ionendiffusion wie z. B. von Na^+ für ein typisches Kalk-Natron-Glas. Die Ionenbeweglichkeit, betrachtet als einfacher Sprungmechanismus, ist abhängig vom freien verfügbaren Platz und von der benötigten Aktivierungsenergie für eine solche Bewegung. Im Fall von einem Gemenge ist die Ionenbeweglichkeit zusätzlich vom Korn-zu-Korn-Kontakt abhängig. Bei diesem Versuch kann beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit des Gemenges als Funktion der Temperatur bestimmt werden [46]. Dazu wird ein Thermoelement gebaut, welches von Widerstandssensoren umgeben ist. Dabei ergibt sich der Widerstand R eines Gemenges dann nach dem Ohm'schen-Gesetz als Quotient aus der angelegten Spannung U_0 und dem Strom I :

$$R = \frac{U_0}{I} \quad (\text{Gl. 48}).$$

Laut Conradt [46] hängt der Widerstand von der Gestalt und der Größe eines Körpers und von dessen stofflicher Zusammensetzung ab, welche sich abhängig von der Temperatur und dem Druck verändern kann. Der Widerstand R eines Körpers ist proportional zu seiner Länge L , allerdings umgekehrt proportional zum Querschnitt A .

$$R = \rho_r \cdot \frac{L}{A} \quad (\text{Gl. 49}).$$

Dabei ist $\frac{L}{A}$ die Zellkonstante mit der Einheit cm^{-1} ; ρ_r wird als spezifischer Widerstand bezeichnet [$\Omega \cdot \text{cm}$]. Der Kehrwert des spezifischen Widerstands ist die elektrische Leitfähigkeit κ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$].

Dieser Widerstandssensor, gekoppelt mit einem Thermoelement, wird in den Tiegel, welcher bereits in den Ofen eingebaut wurde, eingelassen. Der Sensor für die Temperatur ist vom Typ-K (NiCr-Ni) und die Elektroden sind aus NiCr. Laut [46] beruht die typische Messung der elektrischen Leitfähigkeit auf dem Prinzip der Wheastoneschen Brückenschaltung. Hierbei wird über eine Verschaltung von Widerständen der gesuchte Widerstand durch Nullabgleich gemessen. In einem solchen Schaltkreis sind zwei Widerstände $R_1 = 1 \text{ M}\Omega$ und $R_2 = 10 \text{ k}\Omega$ eingesetzt. Der sich während des Versuches verändernde Widerstand ist R_x und entspricht dem des Gemenges. U_0 wird über einen Frequenzgenerator erzeugt und beträgt 3 V. Über das Kirchhoff'sche Gesetz kann der Widerstand R_x berechnet werden:

$$R_x = \frac{R_1 \cdot R_2 \cdot U_x}{R_1 \cdot (U_0 - U_x) - R_2 \cdot U_x} \quad (\text{Gl. 50}).$$

Der im Gemenge eingelassene Sensor übernimmt die Aufgabe des Widerstandes R_x . Aus der Spannung U_x wird die elektrische Leitfähigkeit abgeleitet. Fällt die Spannung ab, so entspricht dies der Senkung des elektrischen Widerstandes im Gemenge. Der erste Anstieg bei dieser Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt an, dass die endothermen Reaktionen im festen Zustand abgeschlossen sind und sich eine durchgängige Schaumphase entwickelt. Ein zweiter größerer Peak entsteht, wenn der Volumenanteil der flüssigen Phase ansteigt und die Schaumphase beendet ist [47].

Mittels dieser Methode wird ein Aufschluss über das Schmelzverhalten im größeren Maßstab ermöglicht. Hierbei können zudem Rückschlüsse auf die erste Schmelzbildung gezogen werden.

Batch-Free Time

Mit der Untersuchungsmethode Batch-Free Time, wobei es sich um eine spezielle Variante der bisher nicht normierten Methode handelt, wird das Aufschmelzverhalten eines Gemenges in Bezug auf den Kontakt mit einem Wärmereservoir konstanter Temperatur untersucht. Das Aufschmelzverhalten gilt hierbei als Funktion der Zeit. Hierbei wertet man den Zustand nach Ablauf einer geeignet vorgegebenen Zeit aus. [48–50]. In Abbildung 10 ist der schematische Ablauf von Batch-Free Time Experimenten dargestellt.

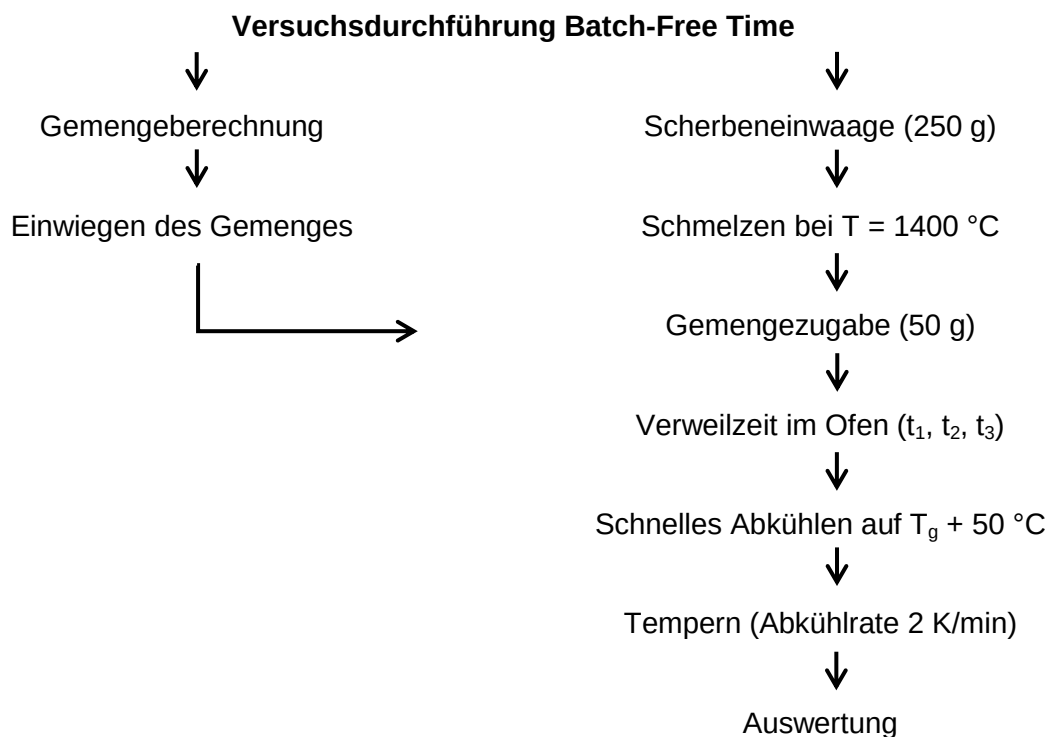


Abbildung 10: Ablauf Batch-Free Time Versuche.

Bei dieser Versuchsmethode werden zunächst Scherben aufgeschmolzen, auf die dann das zu untersuchende Gemenge nachchargiert wird. Im Weiteren folgt dann eine

Variation der Haltezeit für mindestens drei verschiedene Zeiten, wobei die Gemengezusammensetzung gleich ist. Bei der Batch-Free Time Methode kann für unterschiedliche Gemengeproben ein qualitativer Vergleich zwischen den Reaktionsfortschritten gemacht werden. Die Haltezeit variiert für verschiedene Glaszusammensetzungen und muss für jede Versuchsreihe überprüft werden.

Die Haltezeiten variieren meistens zwischen 5 Minuten und 30 Minuten. Für diese Arbeit sind die drei Verweilzeiten 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten anhand von Vorversuchen als sinnvoll erachtet worden.

4.4.4 Makro-Skala

Die zu untersuchenden Proben in dieser Skala haben eine Größenordnung zwischen 10^3 g und 10^6 g.

10kg - Test

Bei der Untersuchungsmethode 10 kg-Test wird das Aufschmelzverhalten eines Gemenges in Bezug auf den Kontakt mit zwei Wärmereservoirs untersucht, wobei im oberen und unteren Bereich zwei unterschiedlich konstante Temperaturen vorliegen. Hierbei findet, wie bei Batch-Free Time, eine Analyse des Aufschmelzverhaltens als Funktion der Zeit statt. Anschaulich ist dazu in Abbildung 11 [47] der schematische Aufbau des Versuchs dargestellt.

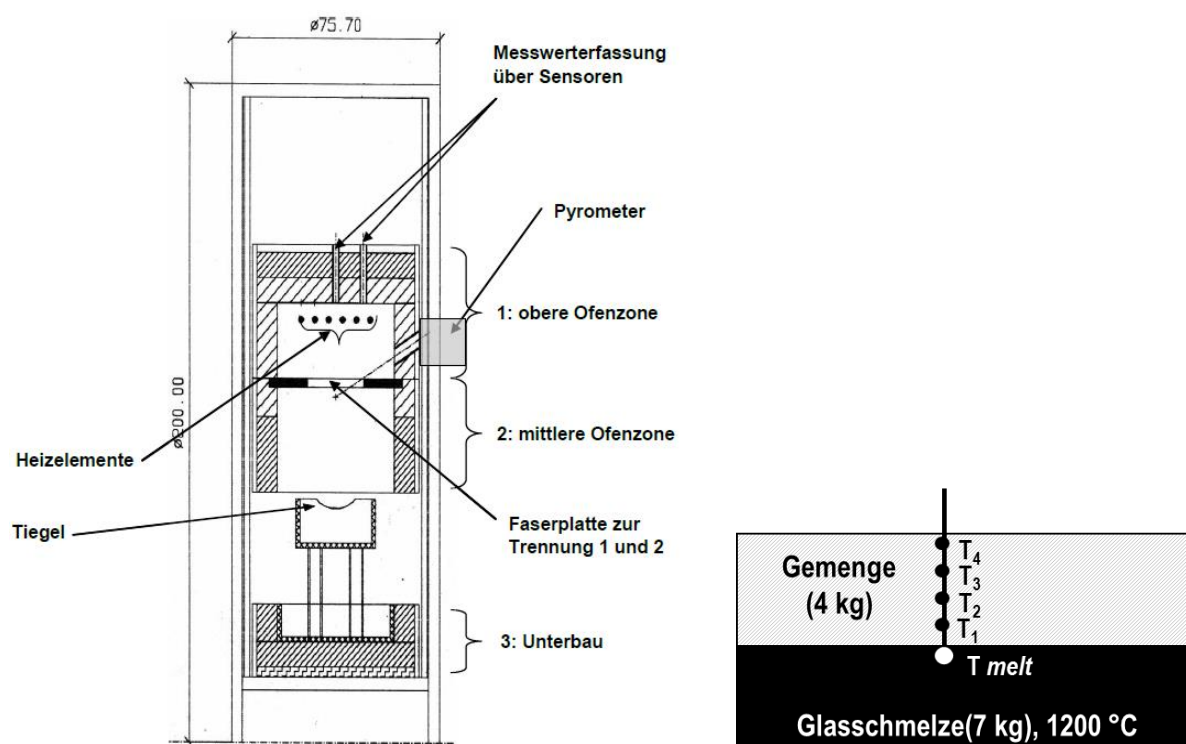


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des 10 kg-Test [47] (links) und Temperaturmessung währenddessen (rechts).

Hierbei werden zunächst 7 kg Scherben auf 1200 °C aufgeheizt und erschmolzen. Diese simulieren dann gemäß einem industriellen Schmelzprozess die Schmelze, auf die das Gemenge, in diesem Fall 4 kg, nachchargiert wird. Während der Versuchsdurchführung wird die Temperatur dauerhaft aufgezeichnet. Dazu wird im Gemenge und in der Glasschmelze im Abstand von jeweils einem Zentimeter vertikal mittels Thermoelementen des Typ K die Temperatur gemessen, wie in Abbildung 11 dargestellt. Hierbei ist T_{melt} in der Schmelze und T_1 im Schmelzspiegel. Die anderen Thermoelemente (T_2 , T_3 und T_4) befinden sich im nachchargierten Gemenge. Der Zeitpunkt, zu dem die endothermen Reaktionen abgeschlossen sind, heißt t_{endo} und kann anhand der Temperaturverteilung als Schnittpunkt aller Temperaturkurven ermittelt werden [47].

4.4.5 Industrielle-Skala

Der für diese Skala vorgegebene Probenmaßstab bezieht sich auf die in der Industrie vorhandenen Größen, d.h. $\geq 10^6$ g. Experimentelle Durchführungen bedürfen einer langen planerischen Vorlaufzeit und werden in einer industriellen Wanne gemäß einem Produktionsprozess durchgeführt. Im Folgenden sind die theoretischen Grundlagen und der Ablauf eines solchen Wannengroßversuchs beschrieben.

Mit Hilfe von Abbildung 12 erfolgt zunächst die Darstellung der Energiebilanz einer industriellen Glaswanne. Die individuellen Mengen dieser Bilanzierung können

entweder anhand von Wärmemengen mit Bezug auf 1 t produziertem Glas oder aber mittels der Energien P bzw. durch Wärmestromdichten beschrieben werden. Jede dieser Ausdrucksmöglichkeiten korreliert direkt mit der Produktionsrate oder dem Durchsatz und der Durchsatzrate.

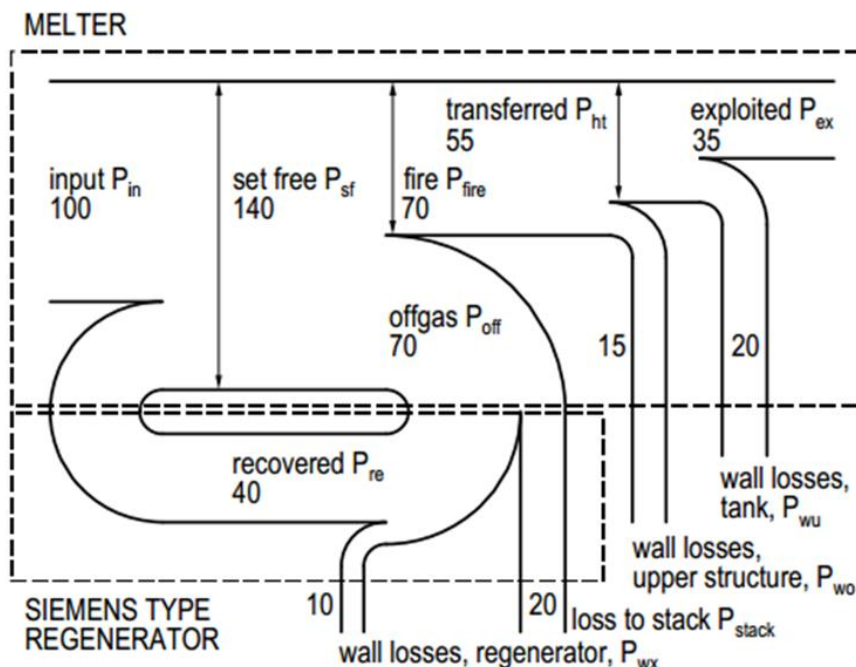


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Wärme-/Energiebeiträge einer industriellen Glaswanne (Siemens mit Regenerator); P_{in} = eingetragene Energie; Zahlen sind typische Werte für die jeweilige Energiemenge in % von P_{in} [51].

In Abbildung 12 gilt es zunächst zwischen dem Schmelzaggregat und dem Wärmetauscher zu unterscheiden. Beginnend mit der freigesetzten Energie P_{sf} , welche sich aus der eingetragenen Leistung P_{in} und der rückgeführten Leistung P_{re} zusammensetzt. Diese teilt sich dann in das P_{off} , P_{fire} , P_{ht} und P_{ex} . Weiterhin gilt es die verschiedenen Wandverluste zu bilanzieren, welche sich aus den Wandverlusten vom Schmelzaggregat P_{wu} und P_{wo} , vom Kamin P_{stack} und vom Regenerator P_{wx} zusammensetzen. Die zuvor aufgeführten Bilanzierungselemente können zu den folgenden Gleichungen zusammengefasst werden. Zunächst erfolgt die Bestimmung der eingetragenen Leistung P_{in} als lineare Funktion der Produktionsrate p :

$$P_{in} = a + b \cdot p \quad (\text{Gl. 51}),$$

und die entnommene Leistung P_{ex} über den Ofen:

$$P_{ex} = H_{ex} \cdot p \quad (\text{Gl. 52}).$$

Die Verlustleistung P_{loss} setzt sich aus der Differenz der eingetragenen und der entnommenen Leistung zusammen:

$$P_{\text{loss}} = P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = a + (b - H_{\text{ex}}) \cdot p \quad (\text{Gl. 53}),$$

kann jedoch auch über die Wandverluste und die Verluste über den Kamin ausgedrückt werden:

$$P_{\text{loss}} = P_{\text{wu}} + P_{\text{wo}} + P_{\text{wx}} + P_{\text{stack}} \quad (\text{Gl. 54}).$$

Zur Bestimmung der zugeführten Energie wird eine aussagekräftige Menge an Produktionsdaten benötigt, nämlich H_{NCV} , $\dot{m}_{\text{gas}}$, y_c , T_{ex} , p und P_{boost} als Schichtwerte. Zunächst wird der zur Produktion von 1 t Glasschmelze theoretische Energiebedarf H_{ex} bestimmt, welcher direkt mit der Ziehtemperatur T_{ex} an der Entnahme verknüpft ist [35]:

$$H_{\text{ex}} = (1 - y_c) \cdot \Delta H_{\text{chem}} + \Delta H_{T=T(\text{ex})} \quad (\text{Gl. 55}),$$

Die Standardenthalpiedifferenz zwischen dem Gemenge und dem Glas und den Gasen bei 25 °C wird durch ΔH_{chem} beschrieben:

$$\Delta H_{\text{chem}}: \text{Rohstoff (25 °C)} \rightarrow \text{Glas (25 °C)} + \text{Gase (25 °C)} \quad (\text{Gl. 56}),$$

wobei y_c dem Scherbenanteil im Gemenge und $\Delta H_{T=T(\text{ex})}$ der Enthalpiedifferenz zwischen Glas bei 25 °C und der Glasschmelze bei Entnahmetemperatur $T=T_{\text{ex}}$ entsprechen:

$$\Delta H_{T=T(\text{ex})}: \text{Glas (25 °C)} \rightarrow \text{Schmelze (T = T}_{\text{ex}}) \quad (\text{Gl. 57}).$$

$$\text{Gase (25 °C)} \rightarrow \text{Gase (T}_{\text{ex}}) \quad (\text{Gl. 58}).$$

Anhand dieser Gleichungen lässt sich die zur Produktion von 1 t Glasschmelze benötigte Energie berechnen, wobei die Verlustleistungen zunächst nicht berücksichtigt werden.

Für eine detaillierte Ofenanalyse, müssen die genauen Daten einer industriellen Produktion herangezogen werden. Für einen Wannengroßversuch ist es wichtig, eine Übersicht der zuvor genannten Daten zu erhalten. Eine Hauptinformation ist die der eingetragenen Leistung in die Wanne. Um diese anhand der zuvor beschriebenen Gleichungen bestimmen zu können, werden viele Daten aus der Produktion benötigt. Hierbei muss ein möglichst langer Zeitraum betrachtet werden. In Abbildung 13 ist beispielhaft die Auswertung einer Spezialglaswanne für eine Produktionsdauer von 180 Tagen und 70 Datensätzen dargestellt.

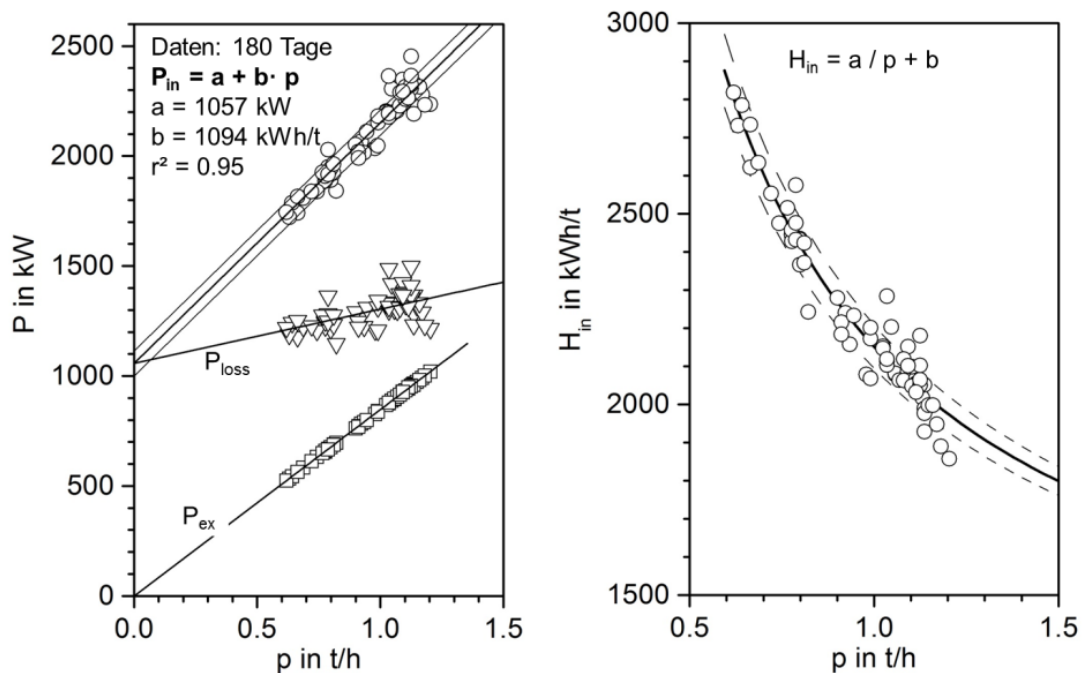


Abbildung 13: Leistung P als Funktion des Durchsatzes p ; Analyse einer kleinen Spezialglaswanne (links); Produktionsdaten und Regressionsgeraden; P_{in} = eingetragene Leistung (Standardabweichung beträgt $\pm 57 \text{ kW}$); P_{ex} = entnommene Leistung des Ofens; P_{loss} = kumulative Verluste; H_{ex} = theoretischer Wärmebedarf; spezifischer Wärmebedarf für diesen Datensatz als Funktion des Durchsatzes (rechts) [52].

Anhand der erhaltenen Datensätze aus einer Langzeitstudie, welche in Abbildung 13 dargestellt sind, wird ein direkter Zusammenhang zwischen der eingetragenen Leistung P_{in} und dem Durchsatz p ersichtlich. In Abbildung 13 ist ersichtlich, dass die entnommene Leistung P_{ex} bei einem Durchsatz von $p = 0 \text{ t/h}$ ebenfalls null ist. Weiterhin wird deutlich, dass die Verluste P_{loss} der eingetragenen Leistung P_{in} bei einem Durchsatz von $p = 0 \text{ t/h}$ entsprechen. Die relative Abweichung ist im Rahmen der gegebenen Parameter gering, so dass die Daten der linearen Regression genutzt werden können um auf den spezifischen Wärmeverbrauch zu schließen (Abbildung 13, rechts).

Dieses Prinzip kann auch für kürzere Studien angewendet werden, welches im Folgenden anhand einer Behälterglasproduktion aufgeführt ist. In dieser Kampagne [52] ist CaCO_3 durch Ca(OH)_2 ersetzt worden und eine Reduzierung der notwendigen Energie von $\sim 30 \text{ kWh/t}$ wird aufgrund der zuvor ausgewerteten industriellen Daten und der theoretischen Berechnungen erwartet.

Für die Analyse wird die eingebrachte Leistung P_{in} und der Durchsatz p benötigt und im Weiteren H_{ex} berechnet. Hierüber erfolgt dann die Bestimmung der Verluste P_{loss} . Anhand der in Abbildung 14 gezeigten Darstellung ist ersichtlich, dass der Verlauf der Linien relativ zueinander ist und dies ein Indikator für eine gute Performance der Wanne

ist. In diesem Fall steigen die Verluste nicht mit der Durchsatzrate an, weshalb diese Wanne geeignet ist für eine solche Testkampagne.

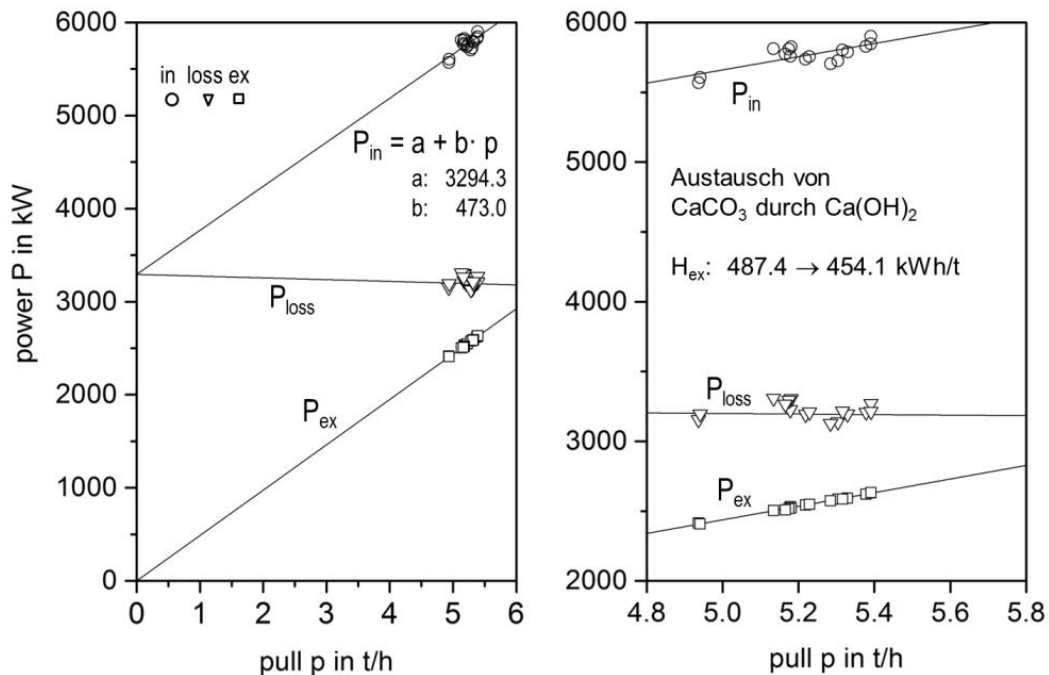


Abbildung 14: Leistung P als Funktion des Durchsatzes p , Analyse einer Containerglasproduktion vor der Kampagne (links); P_{ex} = entnommene Leistung des Ofens; P_{loss} = kumulative Verluste; Vergrößerung der Daten (rechts); H_{ex} = theoretischer Wärmebedarf [52].

Der Vergleich zwischen vor und nach der Umstellung von CaCO_3 auf Ca(OH)_2 (Abbildung 15) zeigt, dass die Verlustleistungen gleich bzw. stabil bleiben. Es ist ebenso ersichtlich, dass bei weniger entnommener Leistung auch weniger Leistung eingetragen werden muss. Generell ist der Wärmebedarf von 1102 kWh/t auf 1064 kWh/t reduziert worden und die zuvor theoretisch berechneten kinetischen Daten anhand der Versuche auf der Mikro-/Meso- und Makro-Skala können auf die industrielle Skala übertragen werden.

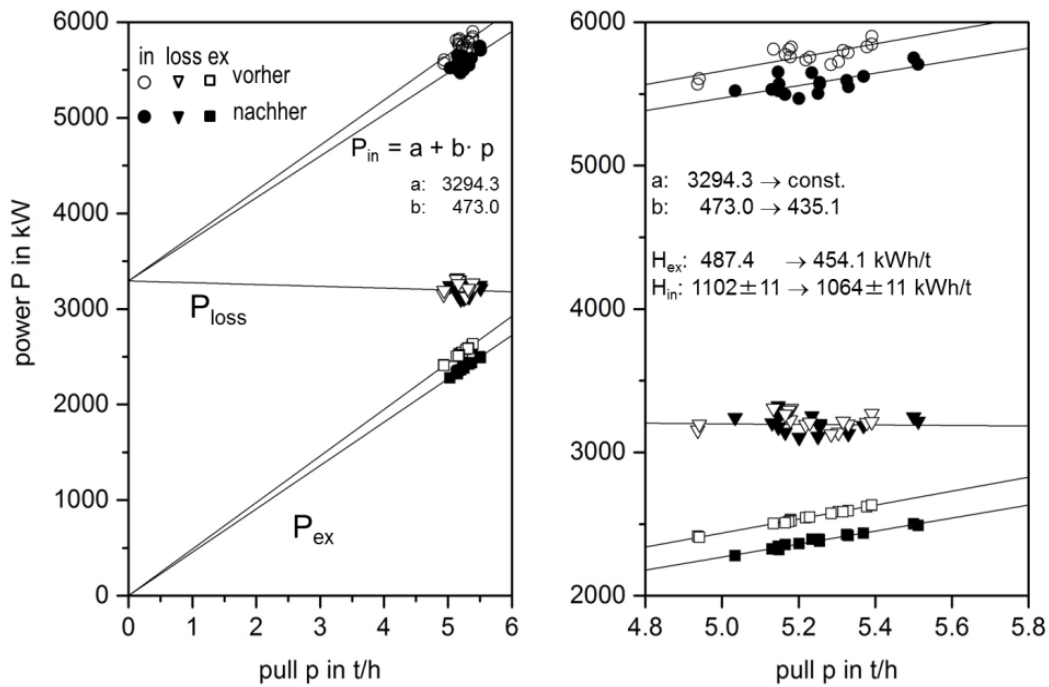


Abbildung 15: Leistung P als Funktion des Durchsatzes p , Analyse einer Containerglasproduktion nach der Kampagne (links); P_{ex} = entnommene Leistung des Ofens; P_{loss} = kumulative Verluste; Vergrößerung der Daten (rechts); H_{ex} = theoretischer Wärmebedarf [52].

Als weiteres Ergebnis kann nun der spezifische Wärmeverbrauch mit Hilfe der Daten aus der linearen Regression gegen die eingetragene Leistung aufgetragen werden (siehe Abbildung 16).

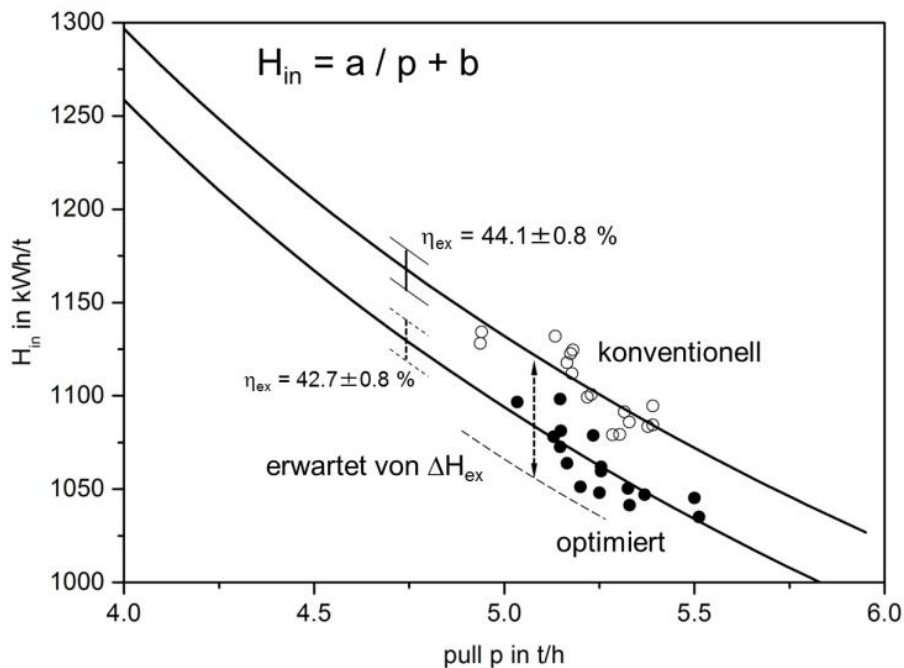


Abbildung 16: Ergebnis für den theoretischen Wärmebedarf während der Kampagne mit Ca(OH)_2 [52].

Für diese Kampagne ist ein annehmbarer Nutzen des Ca(OH)_2 gegenüber dem CaCO_3 zu verzeichnen, wobei dieser während der kurzen Kampagne unterhalb des langfristig erwarteten Nutzens liegt. Dies liegt in der Kampagnendauer begründet und ist typisch für eine Kurzzeitstudie. Generell kann festgehalten werden, dass eine Verschiebung der Kurve nach unten bzw. oben auf einen thermodynamischen Effekt während einer solchen Kampagne schließen lässt, was mit einer Steigerung bzw. Reduzierung des spezifischen Wärmeverbrauchs einhergeht. Die Verschiebung der Datenpunkte nach links oder rechts deuten auf einen Einfluss hinsichtlich des Durchsatzes hin. In der exemplarisch dargestellten Kampagne konnte eine Verschiebung der Datenpunkte nach unten verzeichnet werden, so dass eine Reduzierung des spezifischen Wärmeverbrauchs verzeichnet werden kann.

Die generelle Vorgehensweise einer solchen industriellen Kampagne kann wie folgt ablaufen:

- Zusammentragen der Produktionsdaten über einen längeren Zeitraum (etwa ein Jahr) und mit diesen Daten die Wanne retrospektive auswerten.
- Anhand der Ergebnisse für die bestehende Produktion eine theoretische Berechnung mit dem zu ersetzenden Rohstoff bzw. für das neue Gemenge kalkulieren.
- Die praktische Umsetzung wird wie folgt durchgeführt:
 - 7 Tage eine Periode mit konstanter Ziehrate und Normalgemenge durchführen.
 - Das optimierte Gemenge, in diesem Fall mit dem Doppelcarbonat versehen, einlegen.
 - 7 Tage eine Periode mit dem optimierten Gemenge durchführen.
 - Rückstellung auf das Normalgemenge
 - 7 Tage eine Periode mit Normalgemenge fahren
- Nun folgen die Auswertung und der Vergleich zwischen dem Normalgemenge und dem optimierten Gemenge.

4.5 Zusammenhang der ausgewählten Analysemethoden

Für die Analyse der Rohstoffe sind diverse Versuchsmethoden verwendet worden. Zur besseren Aufarbeitung der Daten und Auswertung wird bereits in diesem Kapitel und in folgender Tabelle 12 der Zusammenhang, der aus den Ergebnissen der einzelnen Versuche gezogen werden kann, dargestellt.

Tabelle 12: Interpretationszusammenhang der verschiedenen Versuchsmethoden.

	Methode	Chemie	Korn-zu-Korn Kontakt	Wärmeeintrag	Transport- phänomene
I.	XRD	x			
II.	XRF	x			
III.	DTA-TG	x	x	definiert, allseitig	
IV.	TOMMI	x	x	definiert, allseitig	
V.	El. Leitfähigkeit	x	x	definiert, allseitig	
VI.	Batch-Free Time		x	frei, allseitig	x
VII.	10 kg-Test			frei, zweiseitig	x

In Anlehnung an das in Kapitel 4.4 aufgeführte Prinzip des Up-Scalings sind die zuvor genannten Methoden ausgewählt worden. Zunächst wird der Probenmaßstab der Mikro-Skala von 10^{-3} g bis 1 g mittels der Methoden I. bis III. analysiert. Anhand dieser Ergebnisse kann auf die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung und des Korn-zu-Korn Kontakts geschlossen werden. Ein Wärmeeintrag erfolgt für diese Probenmenge mittels einer definierten Heizrate und allseitig in die Probe.

Die Meso-Skala (1 g und 10^3 g) wird anhand der Versuchsmethoden TOMMI, elektrische Leitfähigkeit und Batch-Free Time widerspiegelt. Hierüber kann sowohl die Chemie und der Korn-zu-Korn Kontakt analysiert werden, als auch die Transportphänomene. Für die Methoden IV. und VI. erfolgt ein Wärmeeintrag in die Probe definiert und allseitig. Beim Batch-Free Time ist der Wärmeeintrag in die Probe frei bzw. ohne aufgeprägte Heizrate.

Auf der Makro-Skala wird der 10 kg-Test durchgeführt, wodurch Informationen über die Transportphänomene erlangt werden. Aufgrund der großen Probenmenge und des Ofenaufbaus erfolgt der Wärmeeintrag in das Glasgemenge wie in einem industriellen Prozess frei und von zwei Seiten. Eine Auflistung der angewandten Versuchsmethoden und verwendeten Geräte erfolgt in Tabelle 13.

Tabelle 13: Verwendete Versuchsmethoden und –parameter.

Methode	Temperatur [°C]	Heizrate [K/min]	Probenmenge [g]	Gerätespezifikation
XRD	-	-	-	Bruker D8 ADVANCE theta/theta
XRF	-	-	-	Panalytical PW 2404
DTA-TG	1400	10	0.150	Netzsch STA 409 CD / Setaram Setsys
TOMMI	1400	10	2	Fraunhofer ISC Tommiplus (2014)
El. Leitfähigkeit	1400	10	200	Therm-Aix (Kammerofen)
Batch-Free Time	1400	-	50	Nabertherm
10 kg-Test	Oben: 1400 Unten: 1250	-	7000 Glasscherben/ 4000 Gemenge	Kittec Ober-/Unterofen zwei separate Heizzonen

Der oben stehenden Tabelle können die Methoden mit den zugehörigen Parametern wie die Temperatur, die Heizrate und die Probenmenge entnommen werden. Weiterhin sind die Gerätespezifikation und das Verfahren aufgeführt. Alle Versuche sind am Institut für Gesteinshüttenkunde durchgeführt worden.

4.6 Versuchsplan

Im folgenden Kapitel werden die durchgeführten Vor- und Hauptversuche und die jeweiligen Versuchsparameter beschrieben. In den Vorversuchen gilt es die Effizienz des neuen und anfänglich zweikomponentigen Doppelcarbonates zu identifizieren. Dazu sind zunächst Versuche gemäß einer einfachen Kalk-Natron-Glaszusammensetzung (72 SiO₂ – 14 CaO – 14 Na₂O, mol-%) und in Anlehnung an das Patent aus Kapitel 5.4 durchgeführt worden.

4.6.1 Vorversuche

In den Vorversuchen gilt es einen ersten Unterschied im Aufschmelzverhalten der optimierten Rohstoffe zu erkennen. Sofern dieser ersichtlich ist, wird von einem äquimolaren Gemenge auf ein industrielles Gemenge gewechselt, wobei hier nicht nur die Rohstoffe aus einer industriellen Produktion kommen, sondern auch die Glaszusammensetzung der eines industriellen entspricht und somit auch das Gemenge einer solchen entspricht. Zunächst folgt der Versuchsplan für die Vorversuche:

Batch-Free Time:

1. Konventionelles Gemenge,
2. Pressling eines äquimolaren Gemenges aus Soda und Kalkstein,
3. Tabletten eines äquimolaren Gemenges aus Soda und Kalkstein.

4.6.2 Hauptversuche

In den Hauptversuchen wird in Anlehnung an eine industrielle Glaszusammensetzung zur Herstellung von Behälterglas die Umsatzsteigerung und der Benefit des Doppelcarbonates getestet. Die Versuchsmethoden basieren auf der Charakterisierung mittels der bereits vorgestellten Up-Scaling Methode aus Kapitel 4.4. Hierbei wird zum einen die Reaktionsgeschwindigkeit des Doppelcarbonates den konventionellen Rohstoffen gegenübergestellt und zum anderen auch der Nutzen von recycelten Scherben und deren Einfluss hinsichtlich der Korngröße überprüft. Die Versuche beinhalten Ergebnisse für eine Weiß- und zum Teil auch für eine Grünglasproduktion. Gegebenenfalls wird zwischen einer Bezeichnung für die verwendeten Scherben in grobe Scherben (2-5 mm) und feine Scherben ($< 100 \mu\text{m}$) unterschieden. Weiterhin sei erwähnt, dass ein Referenzgemenge aus konventionellen Rohstoffen hergestellt ist, jedoch beide Gemenge auf derselben Glaszusammensetzung basieren. Im Weiteren folgt eine Übersicht der durchgeführten Versuche:

- I. DTA-TG:
 - 1. Alle Rohstoffe (Soda, Kalkstein, Dolomit, Kaolin, Sand, Natriumsulfat)
 - 2. DC-MEAN
 - 3. Referenzgemenge
 - 4. Gemenge mit Doppelcarbonat (DC-MEAN)
- II. TOMMI:
 - 1. Referenzgemenge
 - 2. Gemenge mit Doppelcarbonat (DC-MEAN)
- III. Batch-Free Time:
 - 3. Gemenge mit Doppelcarbonat (DC-MEAN) für Weiß- und Grünglas
 - i. 0 % Scherben
 - ii. 65 % grobe Scherben
- IV. Elektrische Leitfähigkeit:
 - 1. Referenzgemenge
 - 2. Gemenge mit Doppelcarbonat (DC-MEAN)
- V. 10 kg-Test:
 - 1. Referenzgemenge
 - 2. Gemenge mit Doppelcarbonat (DC-MEAN)

Die detaillierten Versuchsparemeter sind Tabelle 13 zu entnehmen.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sind die Ergebnisse zu Optimierungsansatz II dargestellt. Hier wird eine Unterteilung in Vor- und Hauptversuche vorgenommen. Die Ergebnisse der Vorversuche dienen lediglich als Grundlage für die durchgeführten Hauptversuche. Nicht alle Ideen der Vorversuche werden erneut aufgegriffen oder hatten eine derartige Relevanz, dass die Forschung in diesem Bereich fortgesetzt wird. Unterhalb eines jeden dargestellten Ergebnisses ist eine Diskussion ebendieses aufgeführt. Eine alle Ergebnisse umfassende Diskussion findet am Ende des Kapitels statt.

5.1 Charakterisierung des Doppelcarbonates

Die Charakterisierung des Doppelcarbonates erfolgt mittels XRD und XRF. Zunächst wird zur Kontrolle eine theoretische Berechnung (Tabelle 14) der Rohstoffzusammensetzung und des Doppelcarbonates anhand der molaren Massen (Tabelle 27) vorgenommen.

Tabelle 14: Theoretisch berechnete Zusammensetzung der Rohstoffe und des dreikomponentigen Doppelcarbonates in Ma.-%.

	Soda	Kalkstein	Dolomit	DC-MEAN
[Ma.-%]	Na_2CO_3	CaCO_3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Na_2O	58.477	0.000	0.000	30.304
CaO	0.000	56.029	30.410	21.128
MgO	0.000	0.000	21.859	5.005
CO_2	41.523	43.971	47.731	43.563
Summe	100.000	100.000	100.000	100.000

Anhand der theoretisch berechneten Zusammensetzungen der Rohstoffe Soda, Kalkstein und Dolomit und des DC-MEAN bestehend aus Soda, Kalkstein und Dolomit, kann eine Überprüfung der Zusammensetzung mittels XRF erfolgen.

5.1.1 Ergebnisse der XRF-Analyse

Mittels der XRF ist eine Überprüfung der chemischen Zusammensetzung der Proben vorgenommen worden. Mit diesen Ergebnissen ist die Berechnung aller Gemenge erfolgt. Zunächst ist jedoch der theoretische CO_2 -Anteil in den Carbonaten anhand der molaren Massen (Tabelle 27) berechnet worden (Tabelle 15).

Tabelle 15: Theoretisch berechneter CO₂-Anteil der Rohstoffe und des Doppelcarbonates DC-MEAN.

Anteil CO₂	
	[Ma.-%]
Soda	41.523
Kalkstein	43.971
Dolomit	47.731
DC-MEAN	43.563

Mit dieser Tabelle können die XRF-Analysen für die einzelnen Rohstoffe und die des DC-MEAN verglichen werden. Zunächst folgt dazu in Tabelle 16 das Ergebnis der XRF-Messung.

Tabelle 16: XRF-Ergebnis der konventionellen Rohstoffe und des dreikomponentigen Doppelcarbonates DC-MEAN in Ma.-%.

[Ma.-%]	Soda	Kalkstein	Dolomit	DC-MEAN
SiO ₂	0.00	0.27	0.33	0.92
Al ₂ O ₃	0.00	0.19	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.16	0.00
CaO	0.02	56.70	34.23	23.90
MgO	0.00	0.24	20.13	4.16
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	60.98	0.00	0.00	33.52
CO ₂	39.00	42.60	45.15	37.50
Summe	100.00	100.00	100.00	100.00

Die obenstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der XRF-Messung. Hieraus wird ersichtlich, dass im Gegensatz zu den zuvor theoretisch berechneten Zusammensetzungen in den Rohstoffen je etwa 2 Ma.-% CO₂ fehlen, womit auch ein Teil der Diskrepanz im DC-MEAN begründet werden kann. Etwa 4-5 Ma.-% an CO₂ scheinen im Herstellungsprozess des DC-MEAN zu entweichen. Ein Überschuss an Na₂O in der Soda kann aufgrund einer Überlagerung von verschiedenen Elementen in

der Messung begründet werden, welche jedoch im Bereich der gerätespezifischen Abweichungsgrenze liegen.

5.1.2 Ergebnisse der XRD-Analyse

Eine weitere Charakterisierung des Doppelcarbonates im Vergleich zu den herkömmlichen Rohstoffen erfolgt mittels XRD. Hierzu sind zunächst die Edukte (die konventionellen Rohstoffe) gemessen worden und im Weiteren dann das dreikomponentige Doppelcarbonat DC-MEAN (Abbildung 17). Die Edukte sind eindeutig als Soda, Kalkstein und Dolomit identifiziert worden.

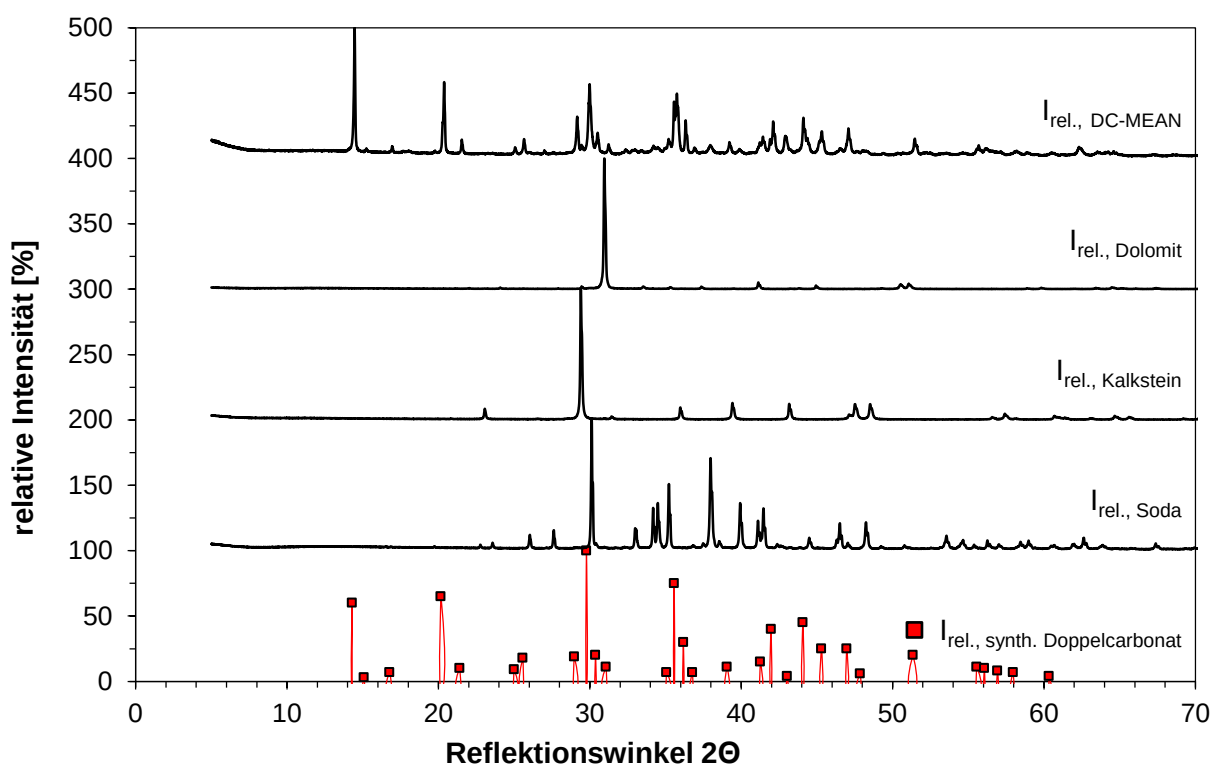


Abbildung 17: Ergebnis der XRD-Messungen der Rohstoffe Soda, Kalkstein, Dolomit und des DC-MEAN verschoben um einen Faktor als Vielfaches von 100.

Der oben dargestellten Abbildung kann man die röntgenographische Überprüfung der Edukte und des Produkts DC-MEAN im Vergleich zum synthetischen Doppelcarbonat entnehmen. Hierbei wird deutlich, dass das Produkt, ebenso wie das synthetische Doppelcarbonat, zwei Peaks höherer Intensität zu Beginn des Diffraktogramms aufweist. Ein Vergleich der Edukte mit dem Produkt ergibt, dass die charakteristischen Peaks der Edukte scheinbar nicht gänzlich verschwunden sind. Fraglich ist in diesem Zusammenhang, ob die Umsetzung noch nicht vollständig stattgefunden hat oder ob dies Peaks des synthetischen Doppelcarbonates sind, welches in diesem Bereich auch Peaks mit einer höheren Intensität aufweist. Zusammenfassend kann jedoch

festgehalten werden, dass das DC-MEAN die entsprechenden charakteristischen Peaks des synthetischen Doppelcarbonates aufweist.

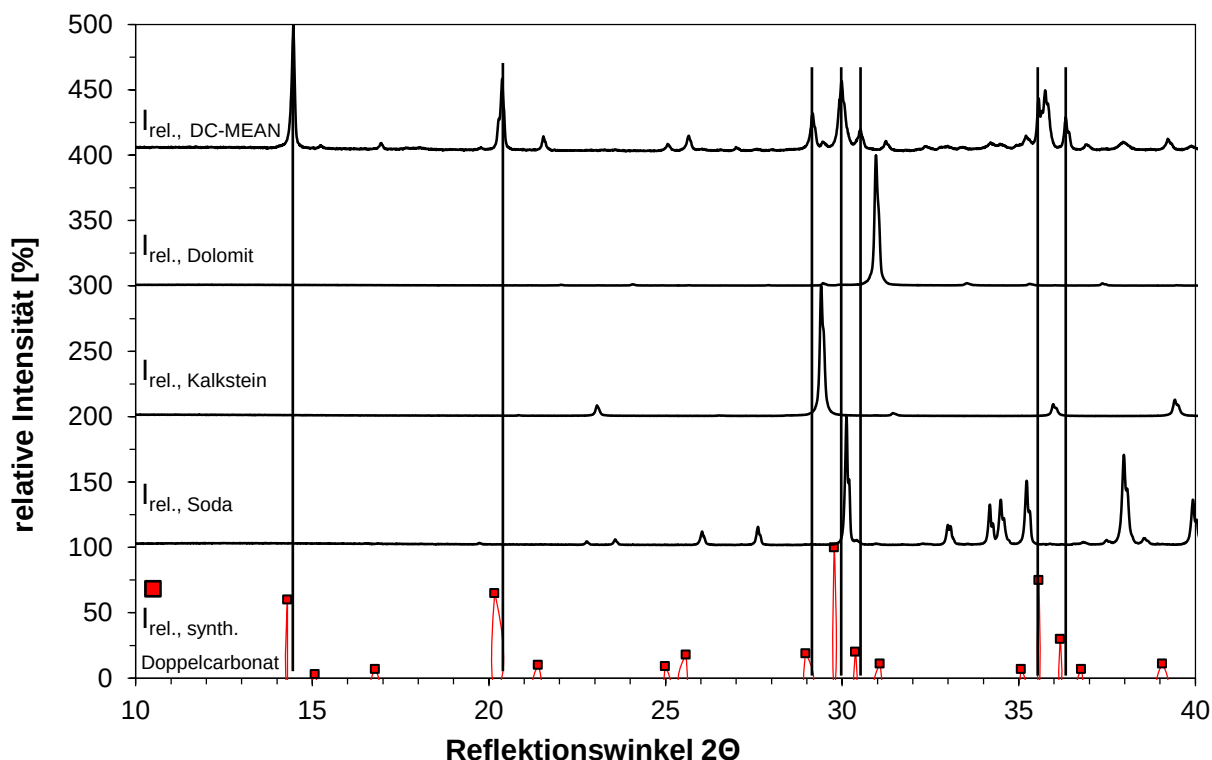


Abbildung 18: Ausschnitt des Ergebnisses der XRD-Messungen der Rohstoffe Soda, Kalkstein, Dolomit und des DC-MEAN verschoben um einen Faktor als Vielfaches von 100.

In einem vergrößerten Ausschnitt der XRD-Messung (Abbildung 18) kann mittels vertikaler Hilfslinien veranschaulicht werden, dass das DC-MEAN sehr wohl die charakteristischen Peaks im Vergleich zu einem synthetisierten Doppelcarbonat aufweist, allerdings mit einer leichten Verschiebung des Diffraktogramms nach rechts.

Wird im Weiteren ein Vergleich des DC-MEAN-Diffraktogramms mit denen der Rohstoffe angeführt, kann gefolgert werden, dass der Dolomit sich nahezu vollständig in der Schmelze gelöst hat und nicht mehr als solcher erkennbar ist. Der charakteristische Peak des Kalkstein bei etwa $2\Theta = 28.5^\circ$ ist im Diffraktogramm des DC-MEAN ebenfalls nicht mehr ersichtlich. Lediglich der Hauptpeak der Soda könnte mit einem Peak des DC-MEAN übereinstimmen.

5.1.3 Ergebnisse der DTA-TG Analyse

Im Weiteren folgen die Ergebnisse der DTA-TG-Messungen für die beiden zweikomponentigen Doppelcarbonate und für das dreikomponentige Doppelcarbonat DC-MEAN (Abbildung 19, Abbildung 20, Abbildung 21).

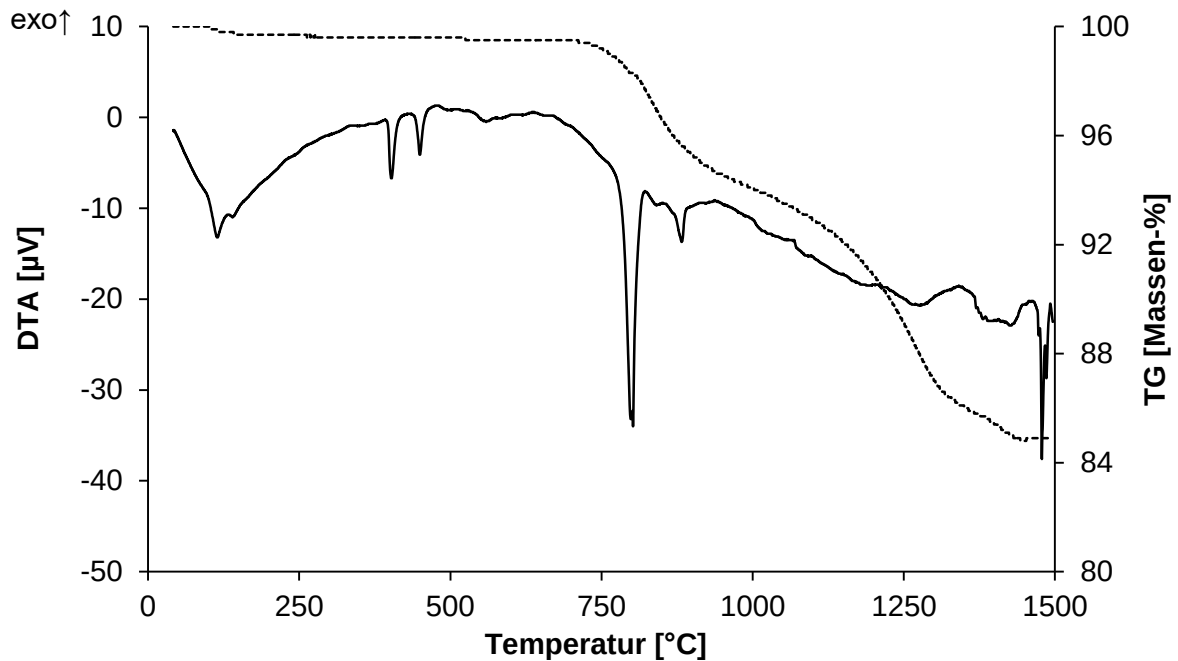


Abbildung 19: Ergebnis der DTA-TG-Messung für das Doppelcarbonat 50 mol-% Soda und 50 mol-% Kalkstein; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.

Für ein Doppelcarbonat, bestehend zu gleichen molaren Anteilen aus Soda und Kalkstein, kann bis zu einer Temperatur von 1500 °C ein Massenverlust von 15 Ma.-% verzeichnet werden. Bei einer Temperatur von etwa 800 °C gibt es einen endothermen Peak, der das teilweise Aufschmelzen des Doppelcarbonates anzeigt. Es folgt zunächst das Ergebnis für ein Doppelcarbonat bestehend aus 60 Soda und 40 mol-% Kalkstein (Abbildung 20).

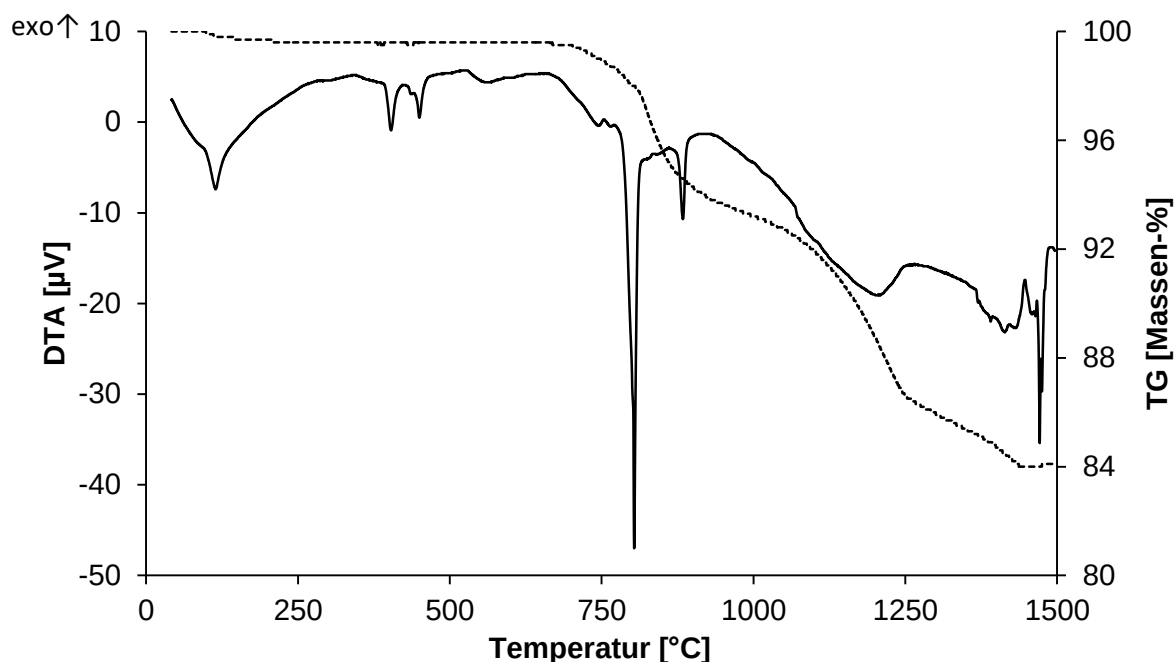


Abbildung 20: Ergebnis der DTA-TG-Messung für das Doppelcarbonat 60 mol-% Soda und 40 mol-% Kalkstein; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.

Für dieses Doppelcarbonat kann ebenfalls ein Massenverlust von etwa 16 Ma.-% bis 1500 °C verzeichnet werden. Auch hier gibt es bei etwa 800 °C einen Schmelzpeak. Beide zweikomponentigen Doppelcarbonate zersetzen sich nicht vollständig innerhalb des Versuches. Auch bei dem dreikomponentigen Doppelcarbonat DC-MEAN (Abbildung 21) ist dies nicht der Fall.

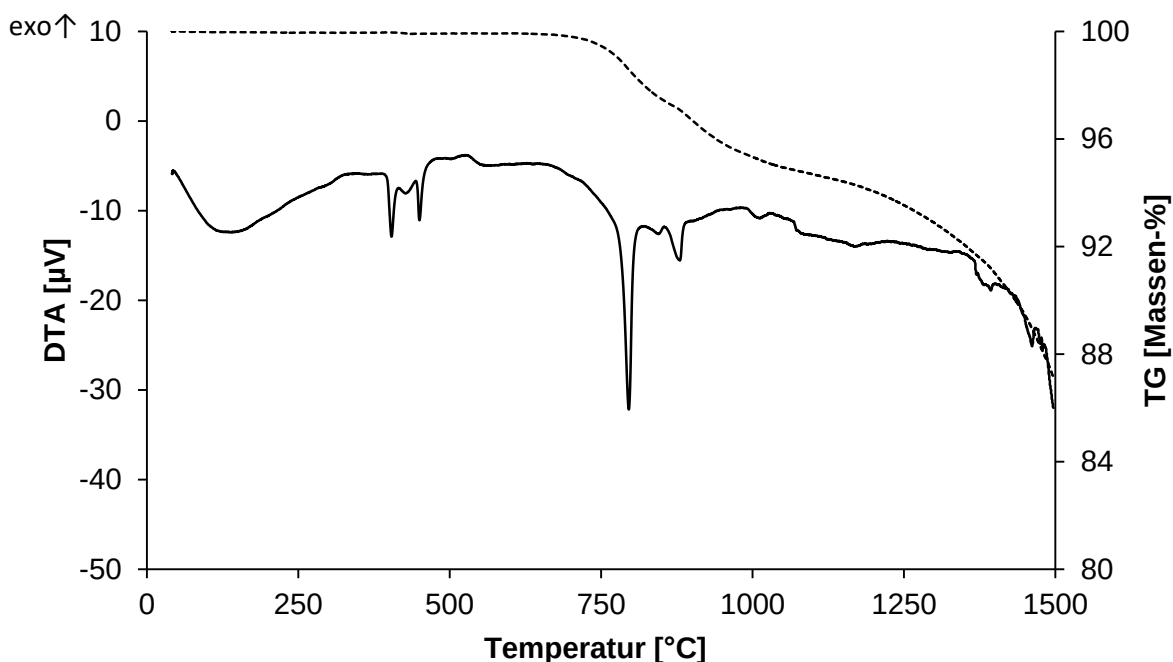


Abbildung 21: Ergebnis der DTA-TG-Messung für das DC-MEAN; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.

Für das dreikomponentige Doppelcarbonat DC-MEAN ist das Ergebnis der DTA-TG-Messung in Abbildung 21 dargestellt. Generell kann für alle Doppelcarbonate festgehalten werden, dass zunächst eine geringe Massenabnahme mit zwei kleineren endothermen Peaks verzeichnet werden kann, die mit der Abspaltung von H_2O einhergehen. Es gibt einen endothermen Schmelzpeak bei etwa 795 °C, welcher mit einem Massenverlust von 6 Ma.-% einhergeht. Bei allen drei Proben kann keine vollständige Zersetzung verzeichnet werden.

Ein wichtiger Ansatzpunkt zur Verifizierung der Umsatzsteigerung liegt im Schmelzen des Doppelcarbonates im Vergleich zur Zersetzung eines konventionellen Kalksteins, welcher im nächsten Kapitel weiter verfolgt wird.

5.1.4 Analyse der Kinetik der CO_2 -Freisetzung bis 1200 °C

Mittels der zuvor in Kapitel 3.3 aufgeführten Methode wird die Reaktionsordnung für die CO_2 -Freisetzung verschiedener Doppelcarbonate bestimmt. Hierbei werden zunächst die Dauer der Messung, die Temperatur und der Gewichtsverlauf der Probe benötigt. Anhand einer Regressionsfunktion können dann die Reaktionsordnung als Betrag der Steigung und auch die Aktivierungsenergie des Systems bestimmt werden. Im Folgenden (Tabelle 17) sind diese Daten tabellarisch gegenübergestellt.

Tabelle 17: Ergebnis zur Bestimmung der Reaktionsordnung nach Speyer für die Zersetzung eines konventionellen Kalksteins im Vergleich mit der CO₂-Freisetzung eines zweikomponentigen Doppelcarbonates (50 mol-% Soda, 50 mol-% Kalkstein), eines zweikomponentigen Doppelcarbonates (60 mol-% Soda, 40 mol-% Kalkstein) und des dreikomponentigen Doppelcarbonates DC-MEAN bis 1200°C.

	Aktivierungsenergie E_a [kJ/mol]	Reaktionsordnung n	Freigesetztes CO ₂ [%]
Kalkstein	183.3	0.32	100
Na₂Ca(CO₃)₂ 50:50	228.8	1.54	20
60:40	146.8	1.08	25
DC-MEAN	112.2	1.05	14

Anhand von Tabelle 17 ist ersichtlich, dass bei einer identischen Heizrate von 10 K/min im Temperaturbereich bis 1200 °C im Fall des konventionellen Kalksteins die CO₂-Abgabe vollständig erfolgt. Im Gegensatz dazu werden bei den verschiedenen Doppelcarbonaten lediglich bis zu 25 % des gebundenen CO₂ freigesetzt. Das optimierte DC-MEAN weist den geringsten Betrag von lediglich 14 % auf, es kann somit auf die Entstehung der gewünschten carbonatischen Schmelze zu großen Teilen geschlossen werden. Zur Umsetzung der verschiedenen Doppelcarbonate werden unterschiedliche Aktivierungsenergien benötigt. Ein konventioneller Kalkstein benötigt eine Aktivierungsenergie von 183.3 kJ/mol, welche deutlich höher ist als die des DC-MEAN. Vergleicht man die beiden zweikomponentigen Doppelcarbonate, wird deutlich, dass für ein Doppelcarbonat mit einem höheren Kalksteinanteil eine höhere Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss. Wird die Reaktionsordnung betrachtet, zeigt sich für alle Doppelcarbonate eine Reaktionsordnung von ~1 und die des Kalksteins liegt bei 0.32.

Generell kann hier als Zwischenfazit festgehalten werden, dass die beiden Doppelcarbonate mit geringerem Kalksteinanteil eine geringe Aktivierungsenergie für die Freisetzung von CO₂ benötigen. Die Ergebnisse können somit die Entstehung einer carbonatischen Schmelze, die im weiteren Verlauf einen positiven Einfluss auf das Schmelzverhalten eines Gemenges haben kann, verifizieren.

Weiterhin kann ausgehend von der fundamentalen Gleichung zur Darstellung und Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit (Kapitel 3.2, (Gl. 39)) und mittels der folgenden Gleichungen zum einen die Zeit die zum Umsatz von beispielsweise 50 % eines Rohstoffes oder Gemenges zu einer bestimmten Temperatur benötigt wird berechnet werden

$$t_{50} = \frac{\beta}{n-1} \cdot \frac{1}{A} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{für } n > 1 \quad (\text{Gl. 59}),$$

oder eine beliebige Umsatzmenge

$$t_{nn} = t(\alpha = 0.nn) = \frac{t_{50}}{\beta} \cdot \left[\left[\frac{1}{1-\alpha} \right]^{n-1} - 1 \right] \quad \text{für } n > 1 \quad (\text{Gl. 60}),$$

$$t_{nn} = t(\alpha = 0.nn) = \frac{\beta_{nn}}{1-n} \cdot \frac{1}{A} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{für } n < 1 \quad (\text{Gl. 61}),$$

wobei sich β aus folgender Gleichung ergibt:

$$\beta = 2^{n-1} - 1 \quad (\text{Gl. 62}).$$

$$\beta_{nn} = 1 - \left(1 - \frac{nn}{100} \right)^{1-n} \quad (\text{Gl. 63}).$$

In Tabelle 18 erfolgt eine Gegenüberstellung der Zeiten, die für den Umsatz einer bestimmten Menge der jeweiligen Probe benötigt werden. In diesem Fall wird die Zeit für einen Umsatz von 25 %, 50 % und 75 % kalkuliert.

Tabelle 18: Gegenüberstellung der Zeit pro Umsatzmenge (25 %, 50 %, 75 %) für einen konventionellen Kalkstein, das zweikomponentige Doppelcarbonat (50 mol-% Soda, 50 mol-% Kalkstein), das zweikomponentige Doppelcarbonat (60 mol-% Soda, 40 mol-% Kalkstein) und das dreikomponentige Doppelcarbonat DC-MEAN für eine Reaktionstemperatur von 800 °C.

Zeit pro Umsatzmenge [s]	Kalkstein	DC 50:50	DC 60:40	DC-MEAN
t_{25}	201	287	154	241
t_{50}	426	775	378	586
t_{75}	691	1898	779	1193

Anhand der obigen Tabelle ist ersichtlich, dass die CO_2 -Freisetzung bei Kalkstein deutlich schneller erfolgt als bei den Doppelcarbonaten. Eine gehemmte Ausgasung ist jedoch zur Bildung der carbonatischen Schmelze erforderlich und wird durch die zuvor gezeigten Ergebnisse bestätigt. Eine carbonatische Schmelze wird angestrebt, da sich der konventionelle Kalkstein zu Calciumoxid zersetzt, welches eine weitere Reaktion hemmt und dadurch den gesamten Schmelzprozess hemmt. Weiterhin ist bekannt, dass die Zersetzung des Kalkstein zu einem Festkörper führt, wohingegen beim

Aufschmelzen eines Doppelcarbonates eine Schmelze entsteht und diese dann deutlich schneller mit den restlichen Rohstoffen weiterreagiert. Es folgen nun weitere Experimente zur Verifizierung dieser bisher positiven Ergebnisse hinsichtlich der Umsatzsteigerung.

5.2 Vorversuche

In den Vorversuchen liegt der Fokus zunächst auf der Grundidee, ein Doppelcarbonat bestehend aus Soda und Kalkstein herzustellen.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Batch-Free Time-Versuche aus den Vorversuchen dargestellt. Zunächst folgen die Ergebnisse aus den anfänglichen Versuchen, womit der grundsätzlich Einfluss des Doppelcarbonates bzw. der vorbereiteten Presslinge und Tabletten überprüft wird. Die Kürzel stehen für DDC (Soda-Dolomit-Doppelcarbonat) und LDC (Soda-Kalkstein-Doppelcarbonat), wobei beide Doppelcarbonate, sofern nicht anders beschrieben, äquimolar hergestellt worden sind. Für ein industrielles Gemenge wird die in Tabelle 19 aufgeführte Zusammensetzung für alle Versuche verwendet.

Tabelle 19: Glaszusammensetzung der Vorversuche in Ma.-%.

Glaszusammensetzung	
[Ma.-%]	
SiO ₂	69.006
Al ₂ O ₃	2.488
MgO	1.685
CaO	13.195
Na ₂ O	13.351
SO ₃	0.275
Summe	100.000

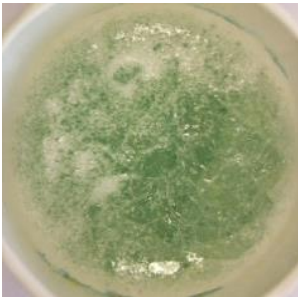
Im Weiteren folgt eine Übersicht über die durchgeführten Batch-Free Time Versuche. Hierbei wird zwischen konventionellen Gemengen, Tabletten und Pellets unterschieden. Der Einfluss von Presslingen ist in diesem Probenmaßstab nicht weiter verfolgt worden.

Konventionelles Gemenge

Zunächst folgen die Ergebnisse (Tabelle 20) zu den bereits erwähnten einfachen Kalk-Natron-Zusammensetzungen (I. und II.). Die Versuche mit den Proben III. bis VI. sind gemäß einer industriellen Glaszusammensetzung durchgeführt worden, wobei sich diese hinsichtlich der verwendeten Rohstoffe unterscheiden.

- I. Gemenge konventionell (72-14-14)
- II. Gemenge aus Sand und LDC (72-14-14)
- III. Gemenge konventionell
- IV. Gemenge mit DDC (Soda-Dolomit-Doppelcarbonat)
- V. Gemenge mit LDC (Soda-Kalkstein-Doppelcarbonat)
- VI. Gemenge mit LDC-DDC (Kombination aus IV und V)

Tabelle 20: Ergebnisse der Vorversuche mittels Batch-Free Time für die Verweilzeiten von 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; Proben I bis VI.

Probe	5 Minuten	10 Minuten	20 Minuten
I.			
II.			
III.			

IV.



V.



VI.



Die hier verglichenen Proben entsprechen teils einer einfachen Kalk-Natron-Glaszusammensetzung und teils der oben genannten Zusammensetzung (Tabelle 19). Im Vergleich der Proben I und II ist bei Probe II ein deutlich schnelleres Aufschmelzverhalten erkennbar. Bereits nach 5 Minuten sind erste Schmelzphasen an der Oberfläche deutlich erkennbar. Nach 10 Minuten liegt bereits nur noch Schmelze vor, jedoch hat diese noch deutliche Blasen an der Oberfläche. Nach 20 Minuten Verweilzeit im Ofen liegt eine Klarschmelze vor. Im Vergleich dazu ist bei Probe I zu keiner Verweilzeit mehr als 50 % Schmelze an der Oberfläche vorhanden. Nach 5 Minuten Verweilzeit ist eine dichte Gemengeschicht sichtbar. Erst nach 10 Minuten kann ein Übergang in die Schaumphase verzeichnet werden, die allerdings auch nach 20 Minuten noch nicht abgeschlossen ist.

Mit den Proben I. und III. erfolgt ein Batch-Free Time Test für ein Gemenge aus konventionellen Rohstoffen, das dem bisherigen Stand der Technik in der Industrie entspricht. Im Weiteren folgen die Ergebnisse der vorbehandelten Rohstoffe, welche sich hinsichtlich der Vorbehandlung unterscheiden. Gemäß einer anfänglich groben Unterscheidung der Ergebnisse hinsichtlich der Vorbehandlungsmethoden kann der beste Benefit mit einem Doppelcarbonat und den Pellets erzielt werden.

Die Probe II. mit einer Grundglaszusammensetzung zeigt bereits deutlich den positiven Einfluss des Doppelcarbonates auf das Aufschmelzverhalten. In einem zweiten Versuchsschritt ist das Gemenge (IV. bis VI.) an eine industrielle Zusammensetzung angepasst worden. Hierbei kann ebenfalls eine Umsatzsteigerung vom Glasgemenge zur Glasschmelze bei Proben versetzt mit dem Doppelcarbonat verzeichnet werden. Es ist zu erwähnen, dass die Rissbildung an der Probenoberfläche keinen Einfluss auf die Beurteilung des Ergebnisses hat, da hier lediglich eine zu rasche Abkühlung der Probe von unterhalb T_g auf Raumtemperatur erfolgt ist, die die Spannungsrisse verursacht hat.

Tabletten aus Sand, Doppelcarbonat oder Soda und Kalkstein

Die Proben VII. bis IX. bestehen aus Tabletten, wobei bei Probe VII. lediglich das zweikomponentige Doppelcarbonat tablettiert und in Kombination mit Sand entsprechend der richtigen Zusammensetzung chargiert wurde. Bei Probe VIII. ist die gesamte Probe tablettiert worden, wohingegen bei Probe IX. lediglich Soda und Kalkstein als konventionelle und nicht vorbehandelte Ausgangsrohstoffe tablettiert und in Kombination mit Sand chargiert wurden.

VII. Sand und LDC-Tabletten (72-14-14)

VIII. Sand-LDC-Tabletten (72-14-14)

IX. Sand und Soda-Kalkstein-Tabletten (72-14-14)

Das Ergebnis des Batch-Free Time Tests sind der folgenden Tabelle 21 zu entnehmen.

Tabelle 21: Ergebnisse der Vorversuche mittels Batch-Free Time für die Verweilzeiten von 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; Proben VII bis IX.

VII.			
VIII.			
IX.			

Die Versuche mit Tabletten zeigen, dass lediglich eine Tablettierung der gesamten Probe (VIII.) zielführend ist und zu einem besseren Aufschmelzverhalten führt. Wie schon geschildert, ist bei Probe VII. lediglich das Doppelcarbonat tablettiert worden und in Kombination mit Sand nachchargiert worden. Probe IX. ist ebenfalls eine komplett tablettierte Probe, allerdings aus konventionellen Rohstoffen. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass nicht die Tablettierung zielführend ist, sondern der Einsatz des Doppelcarbonates.

Pellets eines konventionellen Gemenge (homogen und heterogen)

Die nächsten Proben entsprechen Pellets. Hierbei wird zunächst der generelle Einfluss der Pelletierung überprüft. Es wird zwischen homogenen Pellets (X.) und core-shell Pellets (XI.) unterschieden. Diese sind in Gänze aus konventionellen Rohstoffen hergestellt worden.

X. Pellets

XI. Pellets (core-shell)

Das Ergebnis des Batch-Free Time Tests sind der folgenden Tabelle 22 zu entnehmen.

Tabelle 22: Ergebnisse der Vorversuche mittels Batch-Free Time für die Verweilzeiten von 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; Proben X bis XI.

X.			
XI.			

Anhand der vorherigen Tabelle 22 zeigt sich, dass Pellets generell ein gutes Aufschmelzverhalten haben und im Vergleich zu einem konventionellen Gemenge eine Umsatzsteigerung mit sich bringen.

Anhand der zuvor gezeigten Ergebnisse ist deutlich ersichtlich, dass eine Steigerung der Reaktionskinetik durch den Einsatz des Doppelcarbonates erreicht werden kann. Bereits nach einem Viertel der gesamten Versuchszeit liegt eine Klarschmelze vor, wohingegen sich das Referenzgemenge noch in den ersten Reaktionsstadien bis hin zur Schmelze befindet. Generell kann als ein weiteres Fazit eine Unterscheidung zwischen einem Doppelcarbonat aus Soda-Dolomit (DDC) und Soda-Kalkstein (LDC) gezogen werden. Wobei DDC zunächst zu einem optisch langsameren Aufschmelzen führt als LDC. Ursächlich hierfür kann eine zu niedrige Menge an CaO im bereits vorbehandelten Rohstoff sein, was dann mittels Kalkstein als zusätzlichem Rohstoff kompensiert werden muss. Wie in den folgenden Kapiteln ersichtlich wird, wird das Doppelcarbonat hinsichtlich des MgO- zu CaO-Verhältnis angepasst, so dass ein Einsatz im Bereich der Behälterglasindustrie möglich ist. Zusammenfassend ist ersichtlich, dass ein optimierter Rohstoff bestehend aus Soda und Kalkstein zum besten Aufschmelzverhalten im Vergleich zu den auf verschiedene Art und Weise vorbehandelten Einzelrohstoffen führt.

5.3 Hauptversuche

Die in den kommenden Unterkapiteln aufgeführten Ergebnisse entsprechen dem in Kapitel 4.6.2 dargestellten Versuchsplan und den in Kapitel 4.5 aufgelisteten Versuchsmethoden und -parametern. Es erfolgt eine Charakterisierung und Vergleich zwischen einem Gemenge versetzt mit dem konfektionierten Rohstoff DC-MEAN und einem Referenzgemenge nach der zuvor dargestellten Up-Scaling Methode.

5.3.1 DTA-TG

Im Folgenden sind die Ergebnisse der DTA-TG Versuche dargestellt. Mittels dieser Methode sind sowohl das Referenzgemenge als auch das Gemenge mit DC-MEAN versetzt analysiert worden. Hier sei erwähnt, dass die Edukte bereits in Kapitel 5.1 analysiert und ausgewertet worden sind. Die Vergleichsmessungen der einzelnen Rohstoffe sind dem Anhang zu entnehmen.

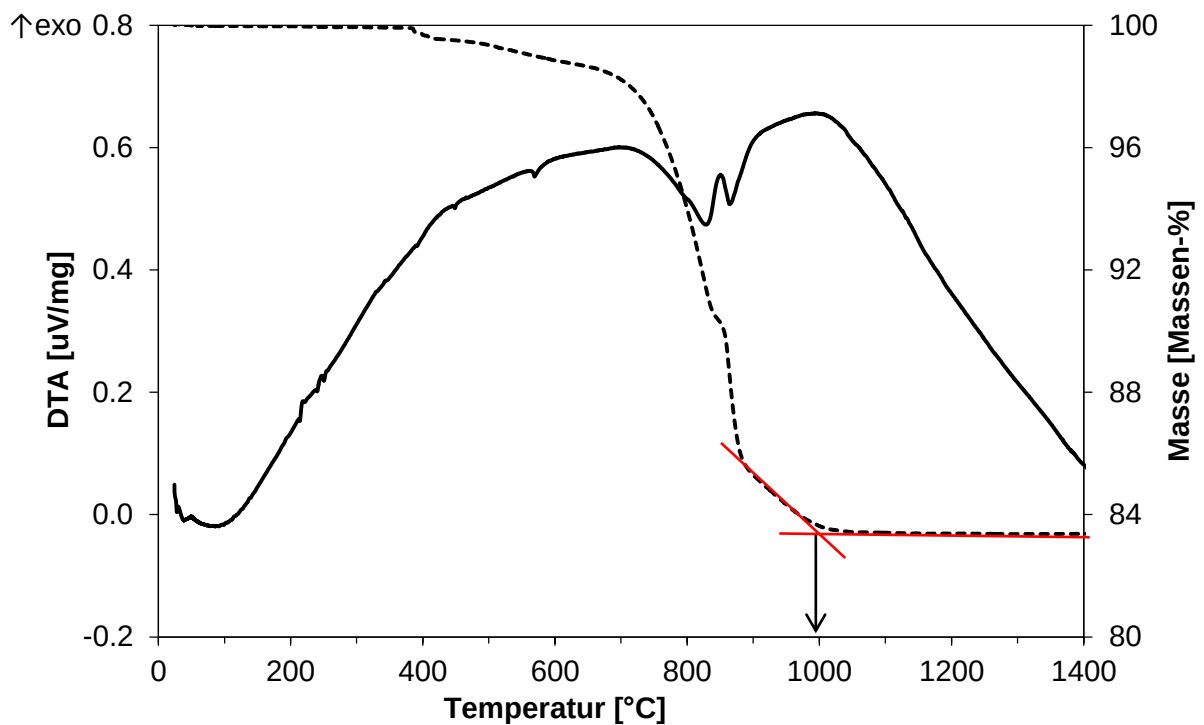


Abbildung 22: Ergebnis der DTA-TG-Messung für ein Referenzgemenge aus konventionellen Rohstoffen; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal; in rot Konstruktion des Offsets der Massenabnahme.

Das Ergebnis der DTA-TG-Messung für ein konventionelles Gemenge ist in Abbildung 22 dargestellt. Anhand von einer Tangentenkonstruktion an die TG-Kurve kann das Reaktionsende auf eine Temperatur von 1000 °C bestimmt werden. Der

theoretische Massenverlust ist auf 16.5 Ma.-% berechnet worden und der tatsächlich gemessene Massenverlust beträgt 16.7 Ma.-%. Das experimentelle Ergebnis ist nahezu identisch zu dem theoretischen Wert.

Das Ergebnis der DTA-TG-Messung für ein Gemenge versetzt mit DC-MEAN ist in Abbildung 23 dargestellt.

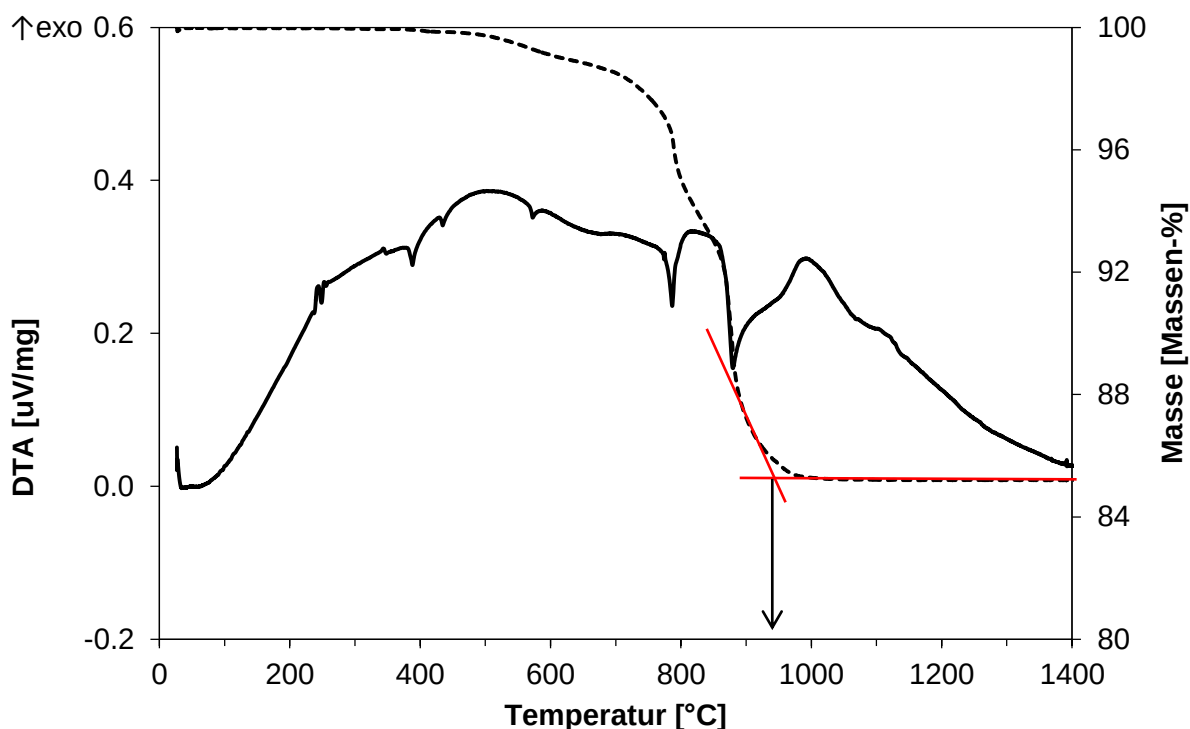


Abbildung 23: Ergebnis der DTA-TG-Messung für ein Gemenge mit DC-MEAN versetzt; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal; in rot Konstruktion des Offsets der Massenabnahme.

Hierbei liegt ein Reaktionsende bei etwa 940 °C vor, welches ebenfalls über eine Tangentenkonstruktion an die TG-Kurve bestimmt worden ist. Der theoretische Massenverlust ist auf 14.5 Ma.-% berechnet worden und der tatsächlich gemessene Massenverlust beträgt 14.8 Ma.-%.

Ein Vergleich der beiden Gemenge lässt deutlich werden, dass ein konventionelles Gemenge gegenüber einem Gemenge versetzt mit DC-MEAN eine höhere Temperatur und somit auch mehr Energie zur Umsetzung benötigt. Weiterhin wird hieraus ersichtlich, dass die Reaktionskinetik bei einem Gemenge mit Doppelcarbonat wesentlich schneller ist, als die eines konventionellen Gemenges.

5.3.2 TOMMI

Mittels der thermooptischen Untersuchungsmethode TOMMI wird im Weiteren das Aufschmelzverhalten einer Probe bestehend aus einem Referenzgemenge im Vergleich zu einem Gemenge mit Doppelcarbonat versetzt analysiert. Die folgende Abbildung 24 zeigt diese Ergebnisse.

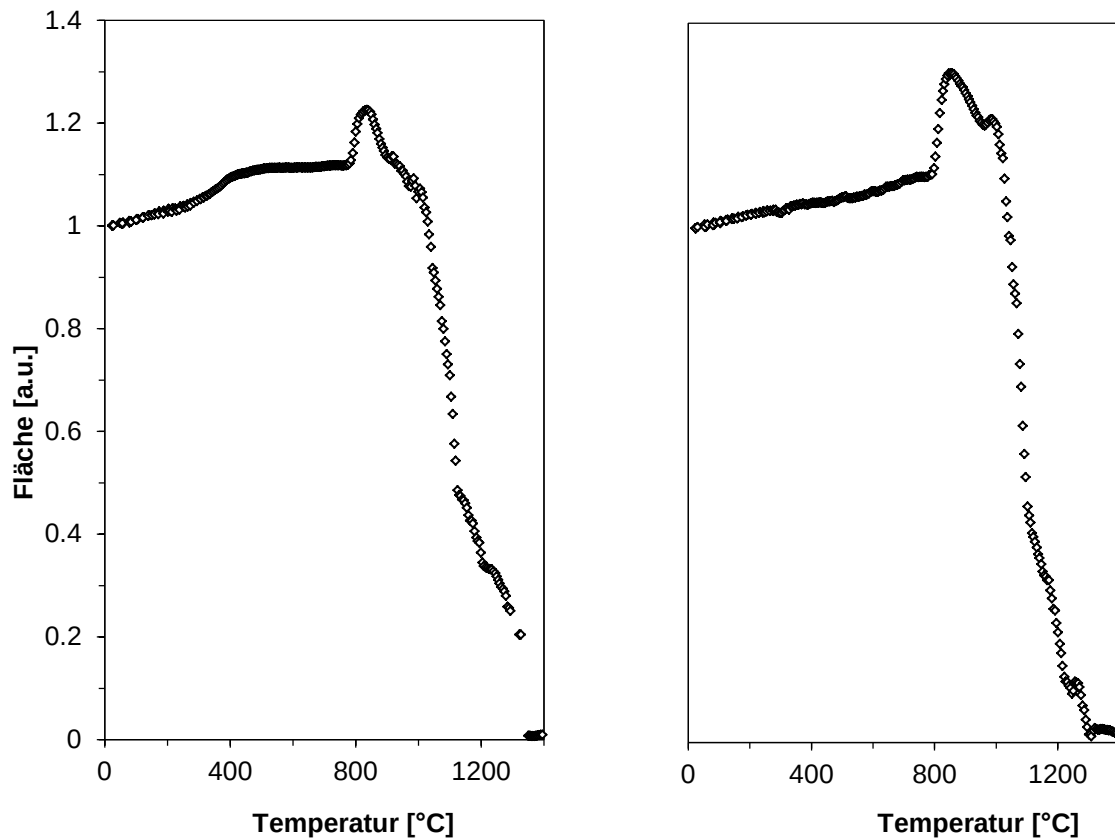


Abbildung 24: Ergebnis der TOMMI-Messung für ein Referenzgemenge (links) und ein Gemenge mit DC versetzt (rechts).

Anhand der vorherigen Abbildungen können Rückschlüsse auf das Aufschmelzverhalten eines Gemenges gezogen werden. Hierbei ist ersichtlich, dass ein Gemenge versetzt mit einem Doppelcarbonat im Vergleich zu einem Gemenge aus konventionellen Rohstoffen mehr aufbläht, erkennbar an der Vergrößerung der Probenfläche bei etwa 850-900 °C.

5.3.3 Batch-Free Time

In diesem Unterkapitel folgen die Ergebnisse aus den Batch-Free Time Versuchen. Diese beinhalten die Effizienzüberprüfung des eigens hergestellten Doppelcarbonates in Kombination mit einem Gemenge einer industriell verwendeten Behälterglaszusammensetzung. Hierbei wird gleichzeitig der Einfluss von Scherben bei der Gemengezugabe untersucht. Tabelle 23 beinhaltet die Ergebnisse der Versuche mit

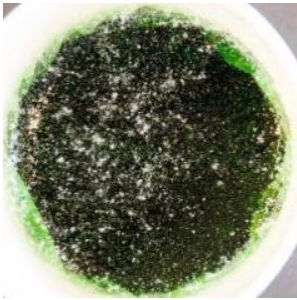
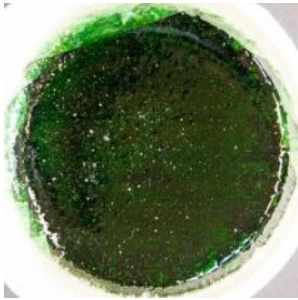
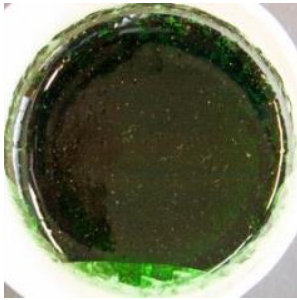
einem Weißglas und Tabelle 24 mit einem Grünglas. Beide Gläser sind industrielle Gläser. Bei beiden Versuchsdurchgängen wird zunächst eine Referenzprobe getestet. Die Versuchsreihe mit der Bezeichnung a beinhaltet in beiden Durchgängen die Ergebnisse ohne Scherbenzugabe, während bei b eine Scherbenzugabe von 65 % erfolgt.

Tabelle 23: Ergebnis des BFT-Tests für ein weißes Behälterglas mit DC-MEAN ohne Scherben (I.a) und 65 % Scherben (I.b) versetzt im Vergleich zu einem konventionellen Referenzgemenge für die Verweilzeiten 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; 1. Versuch.

Probe	5 Minuten	10 Minuten	20 Minuten
Ref.			
I.a			
I.b			

Es wird deutlich, dass die Proben versetzt mit einem Doppelcarbonat einen deutlich schnelleren Umsatz haben als die Referenzprobe. Das Referenzgemenge weist nach 20 Minuten noch Rückstände von Gemenge auf der Oberfläche auf, wohingegen die Proben mit Doppelcarbonat bereits nach 10 Minuten nahezu vollständig aufgeschmolzen sind. Das Gemenge mit Scherbenzugabe zeigt, dass bereits nach 5 Minuten kaum noch Gemengerückstände auf der Oberfläche vorhanden sind.

Tabelle 24: Ergebnis des BFT-Tests für ein grünes Behälterglas mit DC-MEAN ohne Scherben (II.a) und 65 % Scherben (II.b) versetzt im Vergleich zu einem konventionellen Referenzgemenge für die Verweilzeiten 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; 1. Versuch.

Probe	5 Minuten	10 Minuten	20 Minuten
Ref.			
II.a			
II.b			

Ähnlich wie bei der Versuchsreihe für ein Weißglas zeigen die Proben mit Doppelcarbonat ein deutlich schnelleres Aufschmelzverhalten im Gegensatz zu einem Referenzgemenge. Die Variation der Scherbenzugabe zeigt auch hier einen geringen Einfluss. Im Vergleich der Glasfarbe kann kein signifikanter Unterschied hinsichtlich der Aufschmelzgeschwindigkeit beobachtet werden. Hierbei sind die Gemenge mit grünen Scherben etwas langsamer als die mit weißen Scherben. Bei allen Versuchen ist nach 10 Minuten Versuchsdauer eine nahezu klare Schmelze vorhanden. Dies wird durch den 2. Versuchsdurchgang bestätigt.

5.3.4 Elektrische Leitfähigkeit

Im Folgenden sind in Abbildung 25 die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsversuche dargestellt.

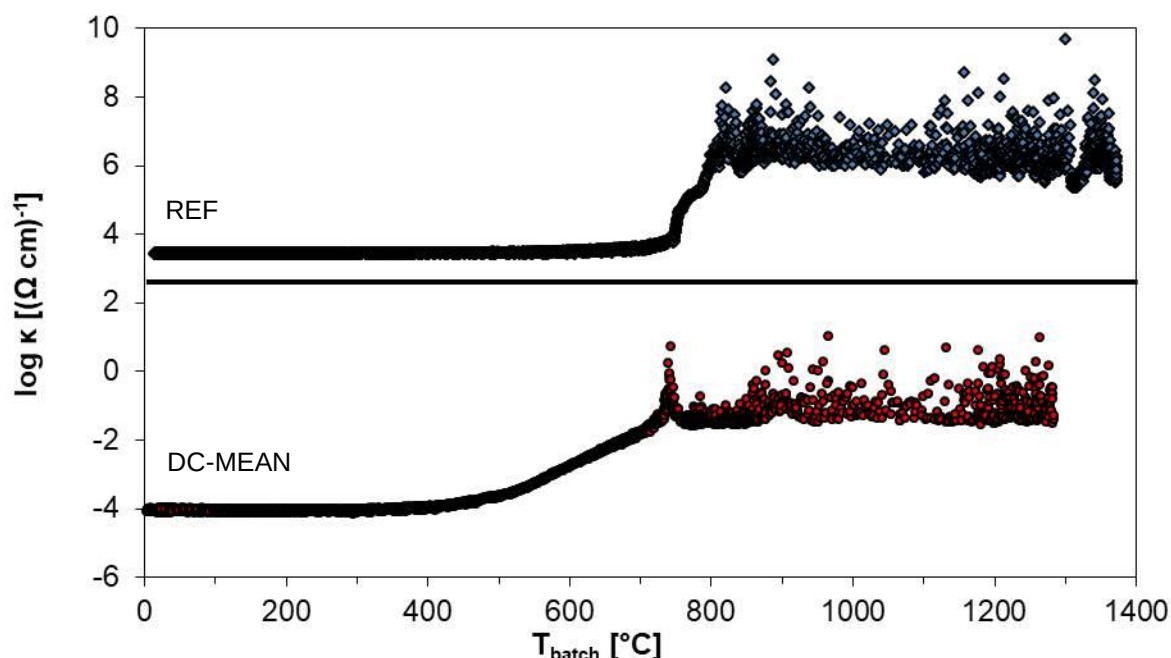


Abbildung 25: Ergebnis der elektrischen Leitfähigkeitsmessung für ein Gemenge mit DC-MEAN und ein Referenzgemenge; 1. Versuch.

Anhand der oben gezeigten Kurven (Abbildung 25) ist ersichtlich, dass bei einem Gemenge welches mit Doppelcarbonat versetzt ist, ein früherer Start der Reaktion beobachtet werden kann als bei einem Referenzgemenge aus konventionellen Rohstoffen. Die Versuche sind für beide Proben im Doppelversuch durchgeführt worden und das Ergebnis bestätigt sich.

Das Gemenge mit Doppelcarbonat beginnt bereits knapp oberhalb von 700 °C mit den sogenannten endothermen Reaktionen. Im Vergleich dazu beginnen diese endothermen Reaktionen für das Referenzgemenge erst oberhalb von 800 °C. Für das Gemenge mit Doppelcarbonat liegt bereits ab knapp unterhalb von 800 °C eine Erstschmelze vor.

Anhand der Tests auf der Meso-Skala bestehend aus thermooptischen Messmethoden, Batch-Free Time Tests und elektrischen Leitfähigkeitsversuchen, kann zusammengefasst werden, dass durch den Einsatz des optimierten Doppelcarbonates, sowohl des zwei- als auch des dreikomponentigen, eine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit erzielt werden kann. Im folgenden Kapitel wird dieser positive Effekt auf der Makro-Skala überprüft.

5.3.5 10 kg-Test

Im Weiteren folgen die Ergebnisse aus den 10 kg-Tests. Mit dieser Charakterisierungsmethode sind Gemenge industrieller Zusammensetzung bestehend aus konventionellen Rohstoffen (Referenzgemenge) und versetzt mit Doppelcarbonat (DC-MEAN) getestet worden. Im Weiteren ist auch der Einfluss von Scherben in Kombination mit dem Doppelcarbonat überprüft worden.

Vergleich konventionelles Gemenge vs. Gemenge mit DC-MEAN

In Abbildung 26 sind die Ergebnisse des jeweils ersten Versuchsdurchlaufs dargestellt. Alle Tests sind zur Kontrolle doppelt durchgeführt worden.

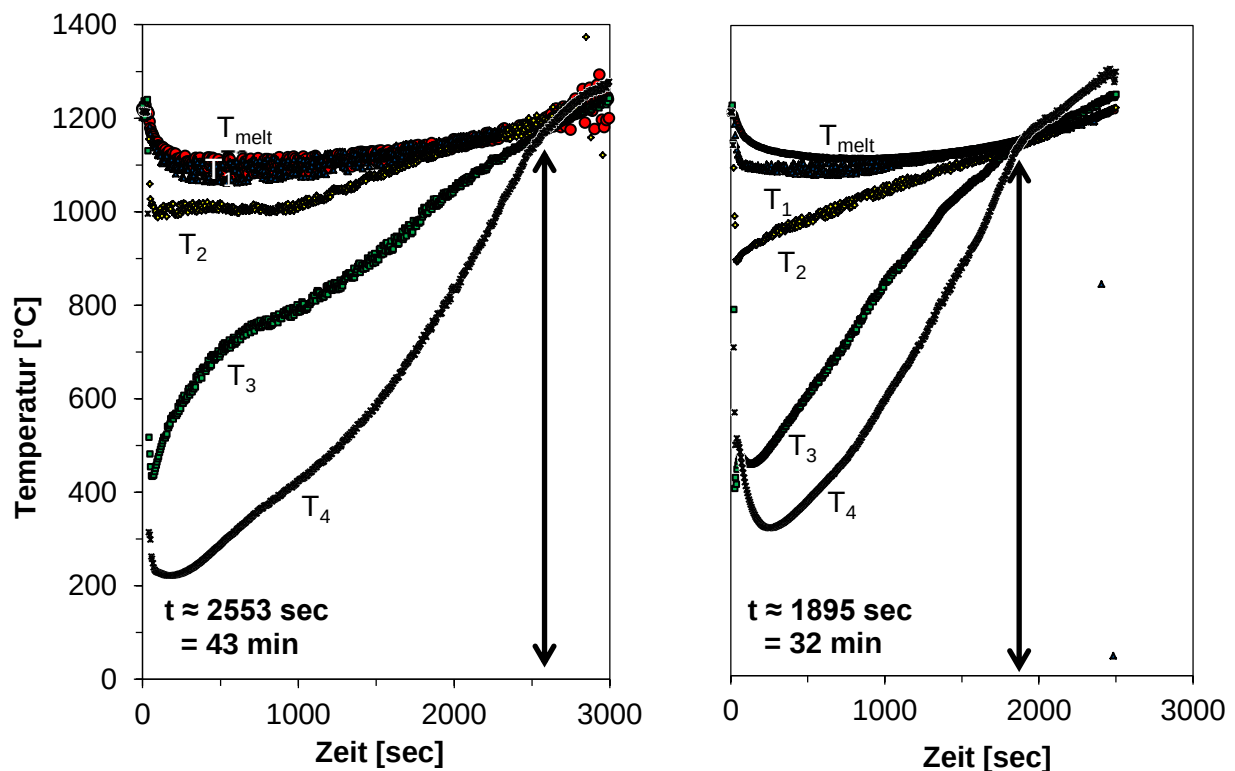


Abbildung 26: Ergebnis 10 kg-Test Referenzgemenge (links) und DC-Gemenge (rechts); 1. Versuch.

In der obigen Abbildung 26 ist links das Ergebnis für den Versuch mit dem Referenzgemenge und rechts des Gemenges mit Doppelcarbonat dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die bisherigen Ergebnisse aus Versuchen mit einem kleineren Probenmaßstab bestätigt werden können. Das substituierte Gemenge kann eine Umsatzsteigerung von etwa 10 Minuten gegenüber einem konventionellen Gemenge aufweisen. Dies entspricht einer Zeiteinsparung von ca. 25 %.

Vergleich konventionelles Gemenge vs. Gemenge mit DC-MEAN und Scherben

Hinsichtlich der industriellen Anwendung des Doppelcarbonates ist dieses in Kombination mit recycelten Scherben getestet worden. Die folgenden beiden Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigen die Ergebnisse. Hierzu sind zum einen der Einfluss von weißen Scherben und ebenso von grünen Scherben im Vergleich zwischen einem konventionellen Gemenge und einem Gemenge mit Doppelcarbonat überprüft worden.

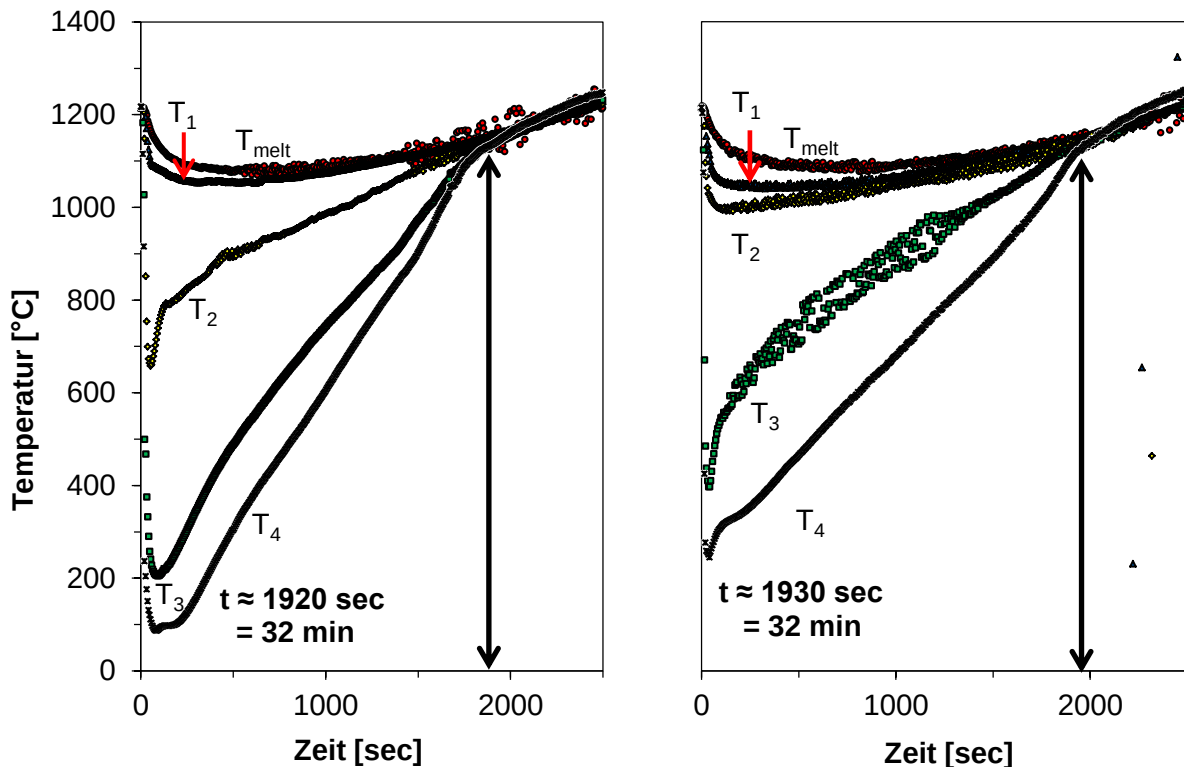


Abbildung 27: Ergebnis 10 kg-Test Referenzgemenge (links) und DC-Gemenge (rechts) jeweils mit 65 % Anteil an weißen Scherben.

Die in Abbildung 27 dargestellten Kurven zeigen die Ergebnisse des 10 kg-Tests für ein Referenzgemenge und ein Gemenge mit DC jeweils mit 65 % Anteil an weißen Scherben versetzt. Hierbei wird deutlich, dass kein signifikanter Unterschied hinsichtlich der Aufschmelzgeschwindigkeit verzeichnet werden kann.

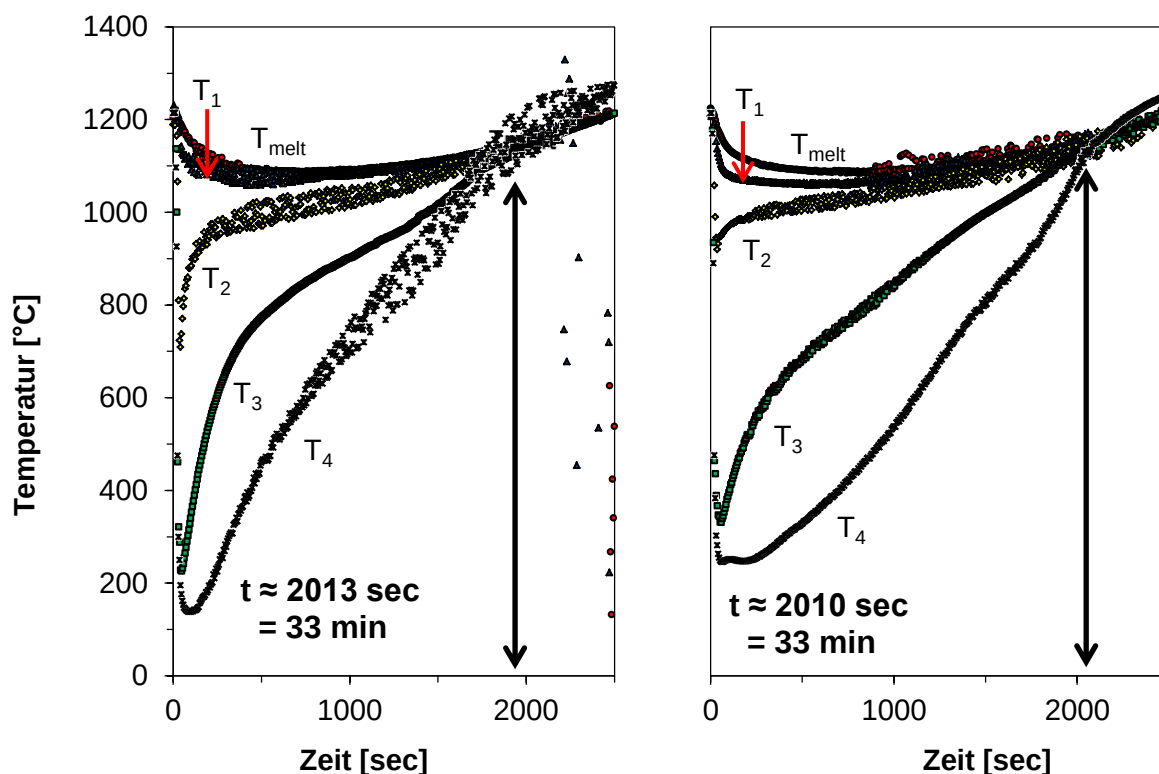


Abbildung 28: Ergebnis 10 kg-Test Referenzgemenge (links) und DC-Gemenge (rechts) jeweils mit 65 % Anteil an grünen Scherben.

Aus Abbildung 28 ist zu erkennen, dass die Aufschmelzgeschwindigkeit sowohl für ein Referenzgemenge als auch für ein Gemenge mit Doppelcarbonat, welche mit 65 % Anteil an grünen Scherben versetzt sind, keinen bedeutenden Unterschied aufweist.

Es zeigt sich, dass der Effekt, den das Doppelcarbonat auf die Umsatzsteigerung eines Gemenges hat, durch einen hohen Anteil an Scherben verdünnt wird. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit einem Anteil von etwa 65 % recycelten Scherben, sowohl weißer als auch grüner Scherben, eine Umsatzsteigerung ähnlich zu der durch Einsatz des Doppelcarbonates erreicht werden kann.

Zusammenfassend kann aus den Ergebnissen der Experimente festgehalten werden, dass der Einsatz eines Doppelcarbonates (zwei- oder dreikomponentig) im Vergleich zu einem konventionellen Rohstoff eine deutliche Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit mit sich bringt.

5.4 Patent

Die bisher beschriebenen theoretischen Ansätze in Kombination mit den experimentellen Ergebnissen sind zu einem Patent ausgearbeitet worden, welches im Folgenden dargestellt ist [7, 8]. Die dieser Patentierung zugrunde liegenden

Fragestellungen haben letztlich zu einer Optimierung des Aufschmelzverhaltens des Glasgemenges hinsichtlich Dauer und Energieverbrauch geführt. Folgende Aspekte sind die wesentlichen Grundlagen des Patents:

„Generell wird ein

- I. Verfahren zur Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit von Flachglas oder Behälterglasgemengen zur Glasschmelze durch Nutzbarmachung einer Alkali-Erdalkali-Carbonat-Schmelze mit einem Erdalkali-Carbonat-Gehalt von mindestens 10 bis 62 Ma.-% generiert.
- II. Verfahren gemäß I., wobei ein Alkali-Erdalkali-Carbonat als gesonderter Rohstoff eingesetzt wird.
- III. Verfahren gemäß I., wobei eine Alkali-Erdalkali-Carbonatschmelze als vorherrschendes Zwischenprodukt im aufschmelzenden Gemenge generiert wird und wobei ein erhöhter CO₂-Partialdruck in der Reaktionszone eingesetzt wird.
- IV. Verfahren gemäß III., wobei ein erhöhter CO₂-Partialdruck von bis zu 1 bar extern generiert wird.
- V. Verfahren gemäß III., wobei ein erhöhter CO₂-Partialdruck von bis zu 1 bar intrinsisch generiert wird.
- VI. Verfahren gemäß IV., wobei der erhöhte CO₂-Partialdruck durch den Einsatz von Presslingen oder Pellets hergestellt wird.
- VII. Verfahren gemäß VI., wobei die Presslinge oder Pellets aus mehreren Schichten bestehen wobei die innere Schicht aus Mix A und die äußere Schicht aus Mix B besteht.
- VIII. Verfahren gemäß IV., wobei der erhöhte CO₂-Partialdruck durch die Anordnung der Rohmaterialien in mindestens zwei Schichten erfolgt und mindestens eine Schicht aus Mix A und eine Schicht aus Mix B besteht.
- IX. Verfahren gemäß IV., wobei der erhöhte CO₂-Partialdruck durch das Verpressen der Rohmaterialien Soda und Kalkstein/Dolomit zu Presslingen oder durch die Herstellung von Pellets und die Vermischung der Presslinge und Pellets mit den übrigen Rohmaterialien erfolgt.“ (DE 102014019391 A1, WO 2016/110314 A1) [7, 8].

Dieses Patent ist als deutsches (DE 102014019391 A1) und als internationales Patent (WO 2016/110314 A1) veröffentlicht.

5.5 Alternative Herstellungsmethoden

Für eine Herstellung des Doppelcarbonates im industriellen Maßstab gilt es eine optimale Herstellungsmethode zu finden. Bisher erfolgt eine Umsetzung der Rohstoffe zur Carbonatschmelze gemäß Kapitel 4.3.1. In Anlehnung an das Phasendiagramm aus Abbildung 3 sind die Mischungen von 60N-40C und 50N-50C mol-% von Interesse. Hierbei ist zu beachten, dass sich bei dieser alternativen Herstellung keine Schmelze bildet und lediglich ein Versintern der Rohstoffe stattfindet.

Sinterversuche

Die bisherige Herstellung des Doppelcarbonates soll für den industriellen Maßstab optimiert werden. Eine Möglichkeit ist die Methodik des Sinterns der Rohstoffe. Hierzu sind verschiedene molare Zusammensetzungen bei unterschiedlichen Temperaturen im Ofen überprüft worden. Um einen eventuellen Einfluss bzw. stattfindende CO₂-Zersetzung nachzuweisen, sind die Versuche sowohl verschlossen (mit Deckel) als auch nach oben offen erfolgt. Um einen Vergleich der XRD-Ergebnisse aus Edukten und Produkten darstellen zu können, sind die verwendeten Rohstoffe ebenfalls analysiert worden und mit 100N (Soda) und 100C (Kalkstein) benannt. Die verschiedenen Parameter sind in Tabelle 25 dargestellt. Es sind zwei Zusammensetzungen in Anlehnung an das Phasendiagramm von Niggli (Abbildung 3) und zu Tabletten verpresste Rohstoffe getestet worden.

Tabelle 25: Übersicht der Sinterversuche als Gegenüberstellung zu konventionellen Rohstoffen.

Verhältnis [mol-%]	Sintertemperatur [°C]	Verweilzeit [h]
Konventionelle Rohstoffe		
100N		
100C		
Mischung		
60N-40C	300	1
	400	1
	500	1
	600	1
	750	1
	800	1
	820	1
	950	1
50N-50C	750	1
	800	1
	820	1
Tabletten		
60N-40C	750	1
	750	2
	750	4

Um die Schmelzbildung zu vermeiden, ist das Sinterverhalten der Mischungen (Tabelle 25) für die Temperaturen 750 °C, 800 °C und 820 °C überprüft worden. In Tabelle 26 sind die visuellen Ergebnisse kurz dargestellt. Es zeigt sich, dass lediglich bei einer Versuchsbedingung von 750 °C unverschlossen eine Versinterung vorliegt und keine Schmelzbildung stattgefunden hat.

Tabelle 26: Fotografische Darstellung der Sinterversuche 60N-40C mol-% für drei verschiedene Temperaturen, offenes und verschlossenes Probengefäß.

60N-40C	750	800	820
[mol-%]	[°T]		
offen			
verschlossen			

Dementsprechend sind im Weiteren lediglich Sinterversuche mit Temperaturen unterhalb von 750 °C durchgeführt worden, welche Tabelle 25 entnommen werden können. Die folgenden Abbildungen zeigen die Auswertung der XRD-Messungen. Zunächst folgen die Zusammensetzungen mit einem molaren Verhältnis von 60N-40C.

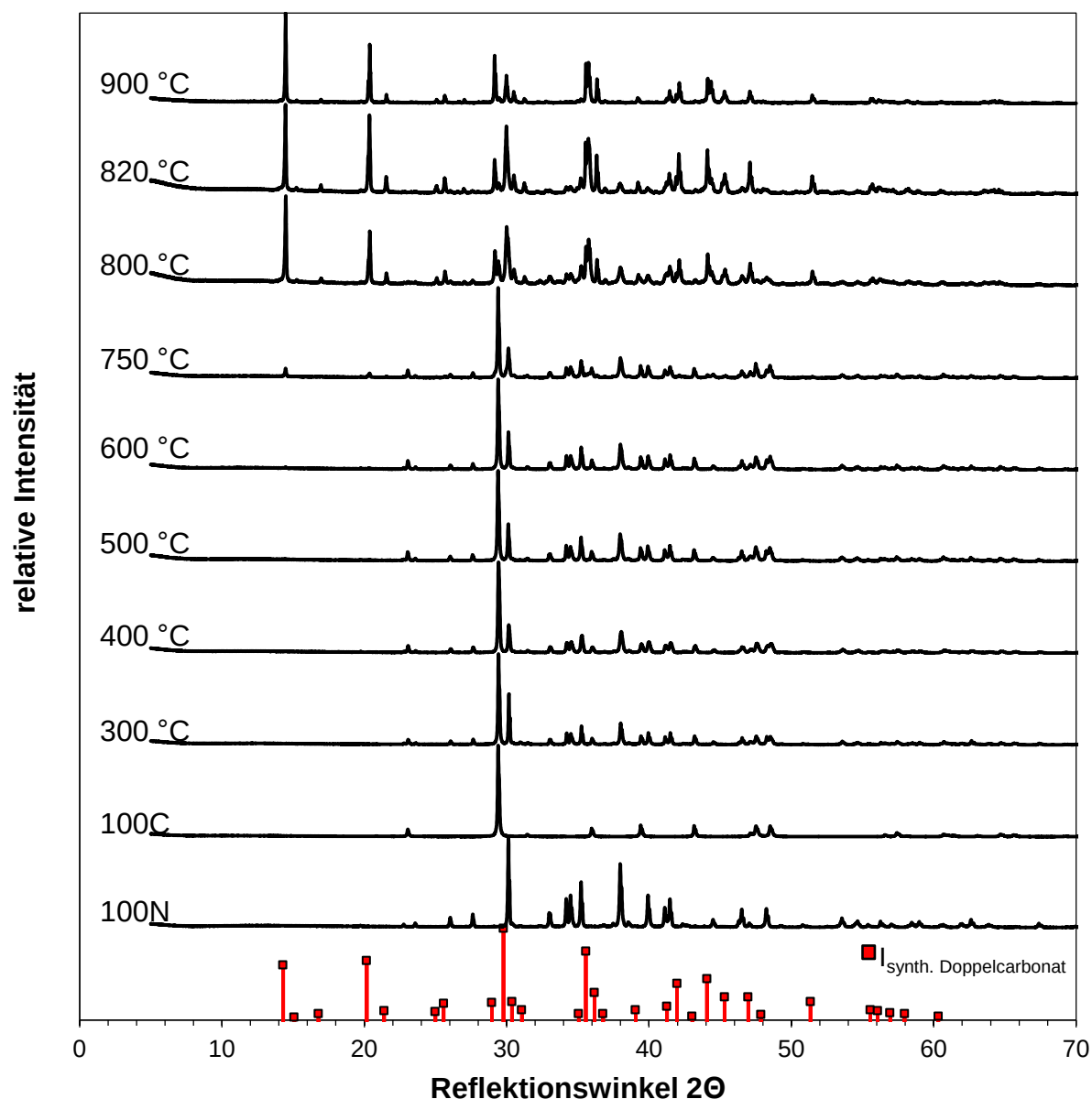


Abbildung 29: Ergebnisse der XRD-Messungen der Sinterversuche für die Gemische 60N-40C mol-%; offenes Probengefäß.

Für die Mischungsreihe 60N-40C mol-% offen ergibt sich, dass bei Temperaturen unterhalb von 600 °C, keine Phase gemäß dem synthetisierten Doppelcarbonat, welches zum Vergleich ebenfalls abgebildet ist, entsteht. Lediglich ab einer Temperatur von 750 °C ist ein erster leichter Peak ähnlich der des Doppelcarbonates bei $2\theta = 15^\circ$ zu verzeichnen. Daher sind in der folgenden Abbildung 30 die Ergebnisse der verschlossenen Versuche dargestellt.

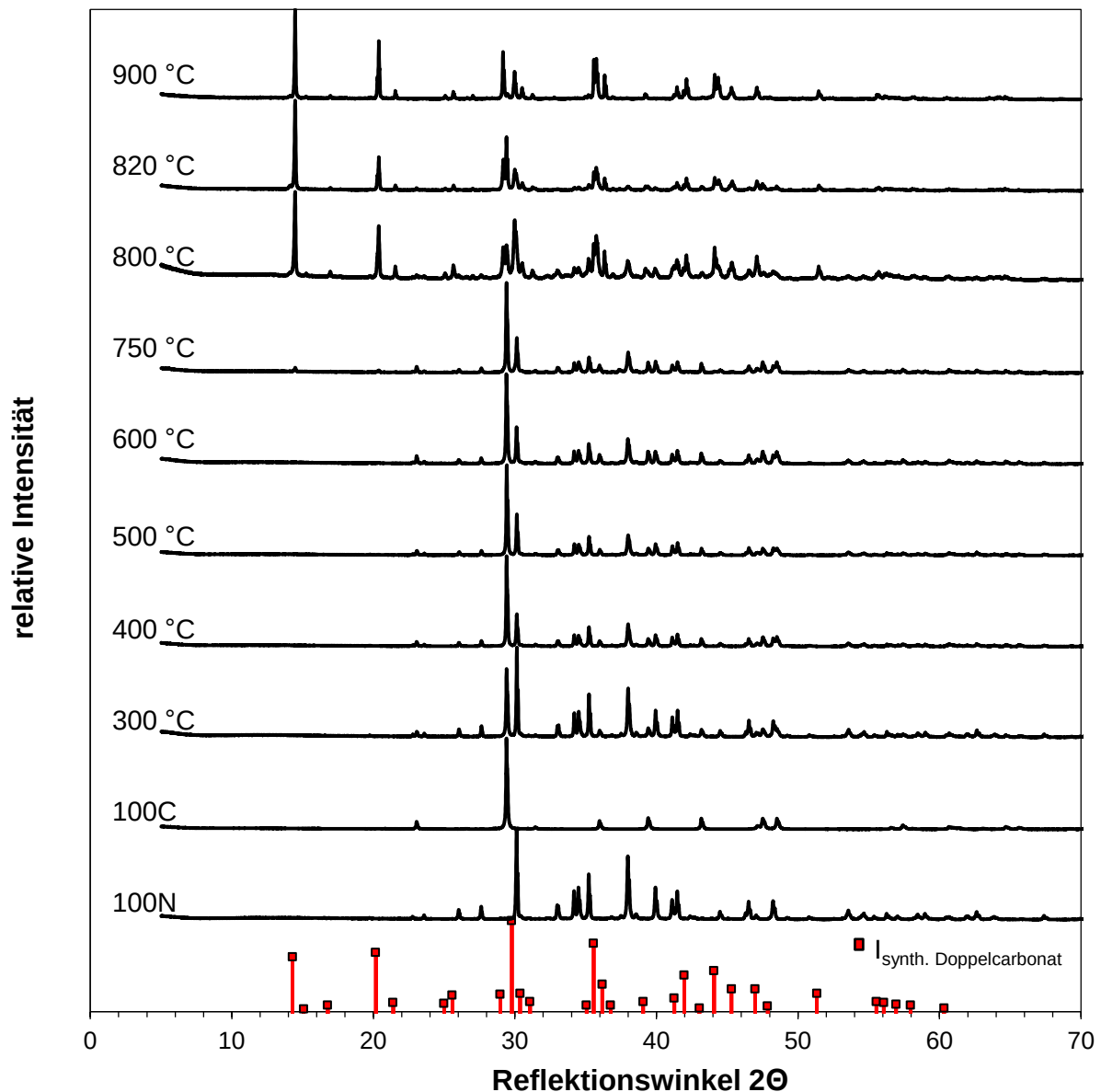


Abbildung 30: Ergebnisse der XRD-Messungen der Sinterversuche für die Gemische 60N-40C mol-%; verschlossenes Probengefäß.

Auch hierbei wird deutlich, dass erst ab einer Temperatur von etwa 750 °C ein Doppelcarbonat-Peak zu verzeichnen ist.

Für das Mischungsverhältnis von 50N-50C mol-% sind aufgrund der bisherigen Ergebnisse zum Mischungsverhältnis 60N-40C mol-% zunächst die Temperaturen 750 °C, 800 °C und 820 °C überprüft und niedrigere Temperaturen gänzlich vernachlässigt worden.

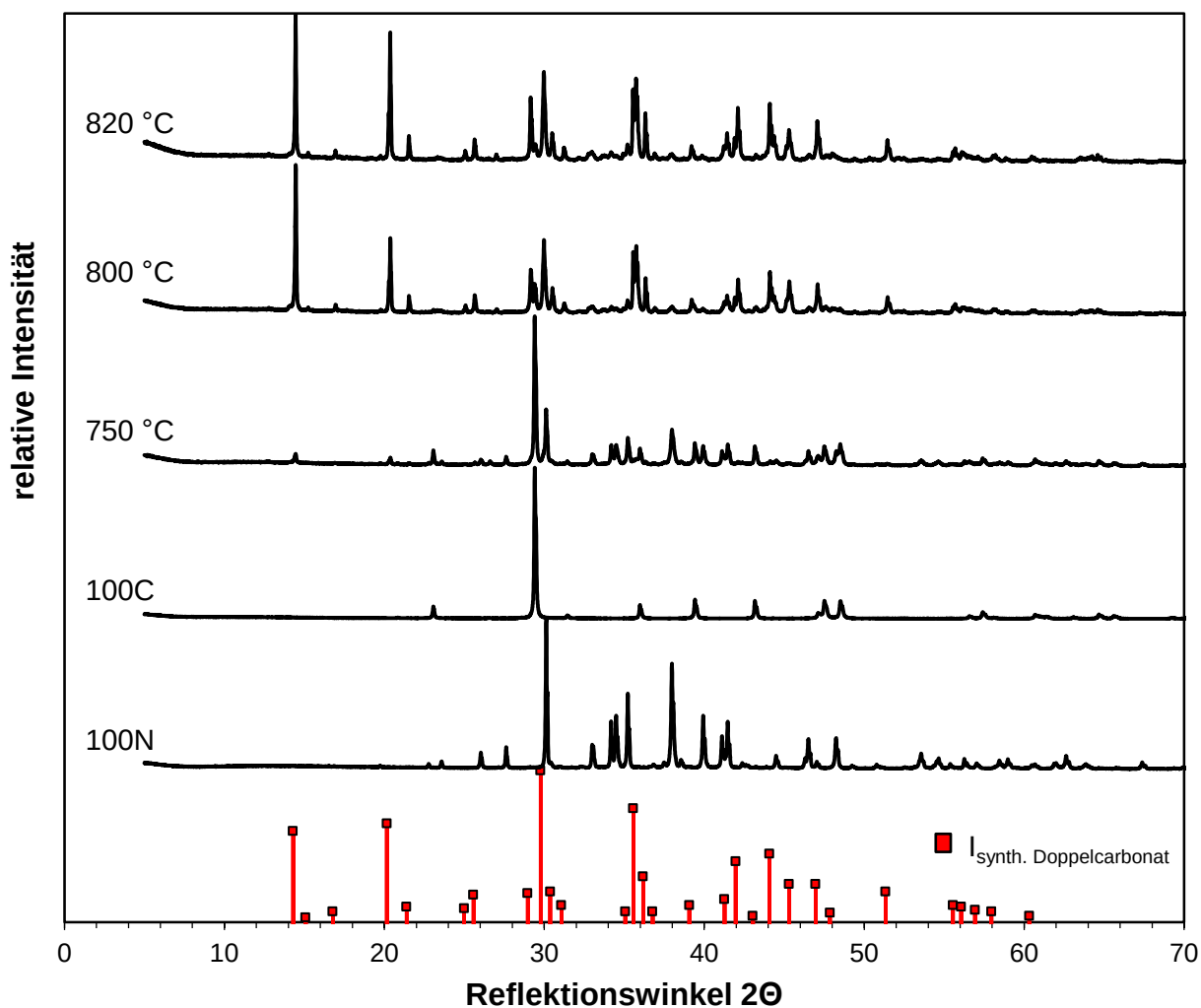


Abbildung 31: Ergebnisse der XRD-Messungen der Sinterversuche für die Gemische 50N-50C mol-%; offenes Probengefäß.

Für die offenen Sinterversuche der Mischungsreihe 50N-50C mol-% zeigt sich ein ähnliches Ergebnis zu den Proben 60N-40C mol-% und erst ab 750 °C bildet sich die gewünschte Phase. Zum besseren Vergleich und der Vollständigkeit halber sind auch diese Versuche im verschlossenen Zustand durchgeführt worden (Abbildung 32).

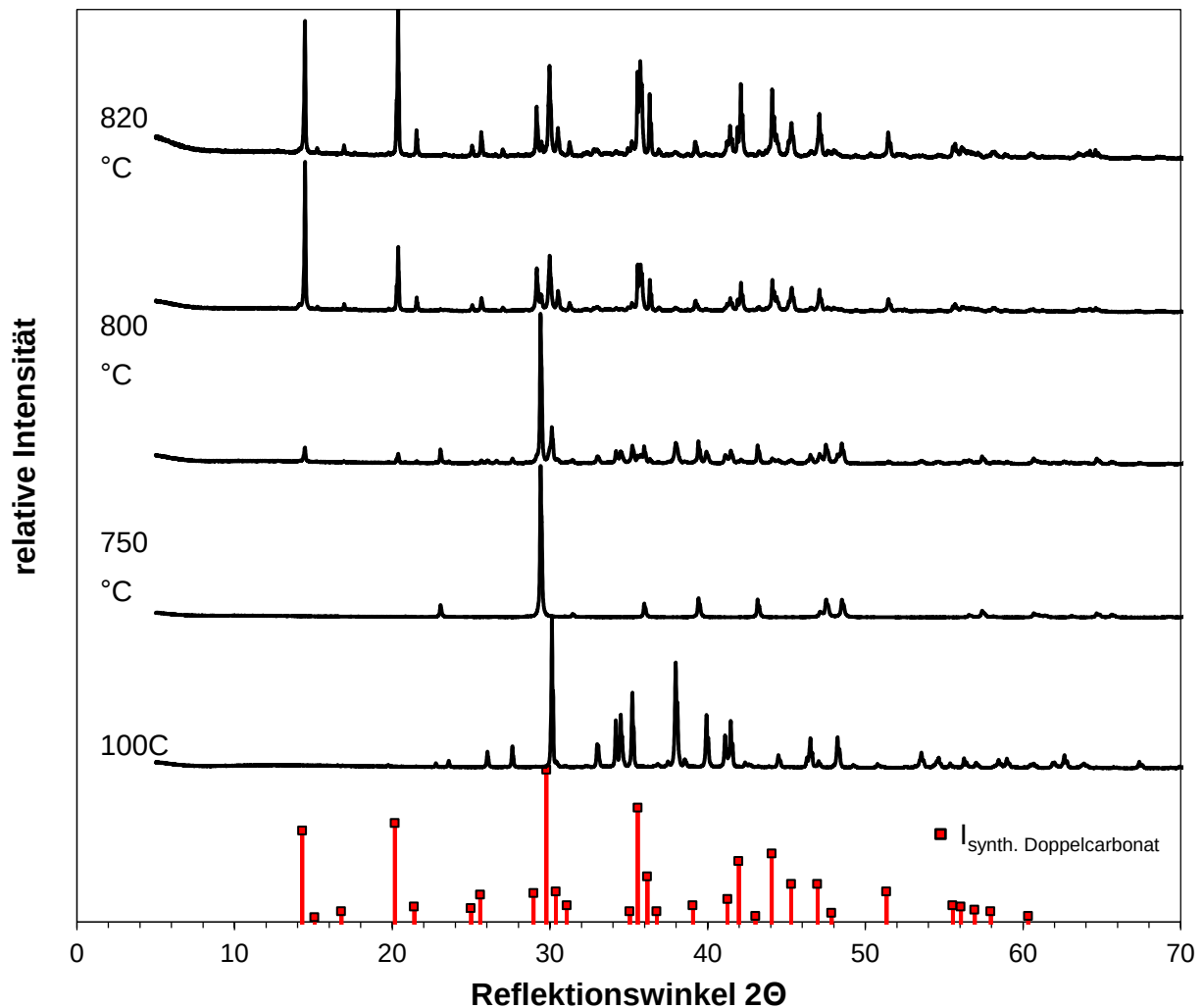


Abbildung 32: Ergebnisse der XRD-Messungen der Sinterversuche für die Gemische 50N-50C mol-%; verschlossenes Probengefäß.

Das Ergebnis hier entspricht dem der bisherigen Tests. Zusammenfassend kann bis zum jetzigen Zeitpunkt festgehalten werden, dass erst ab einer Temperatur von 750 °C gemäß dem Phasendiagramm von Niggli (Abbildung 3) eine doppelcarbonatische Phase vorliegt. Da die Vorbehandlung von Gemengen, insbesondere die Verpressung von Rohstoffen oder Gemengen, zu einer Umsatzsteigerung der Aufschmelzgeschwindigkeit führt, ist auch dies überprüft worden (Abbildung 33).

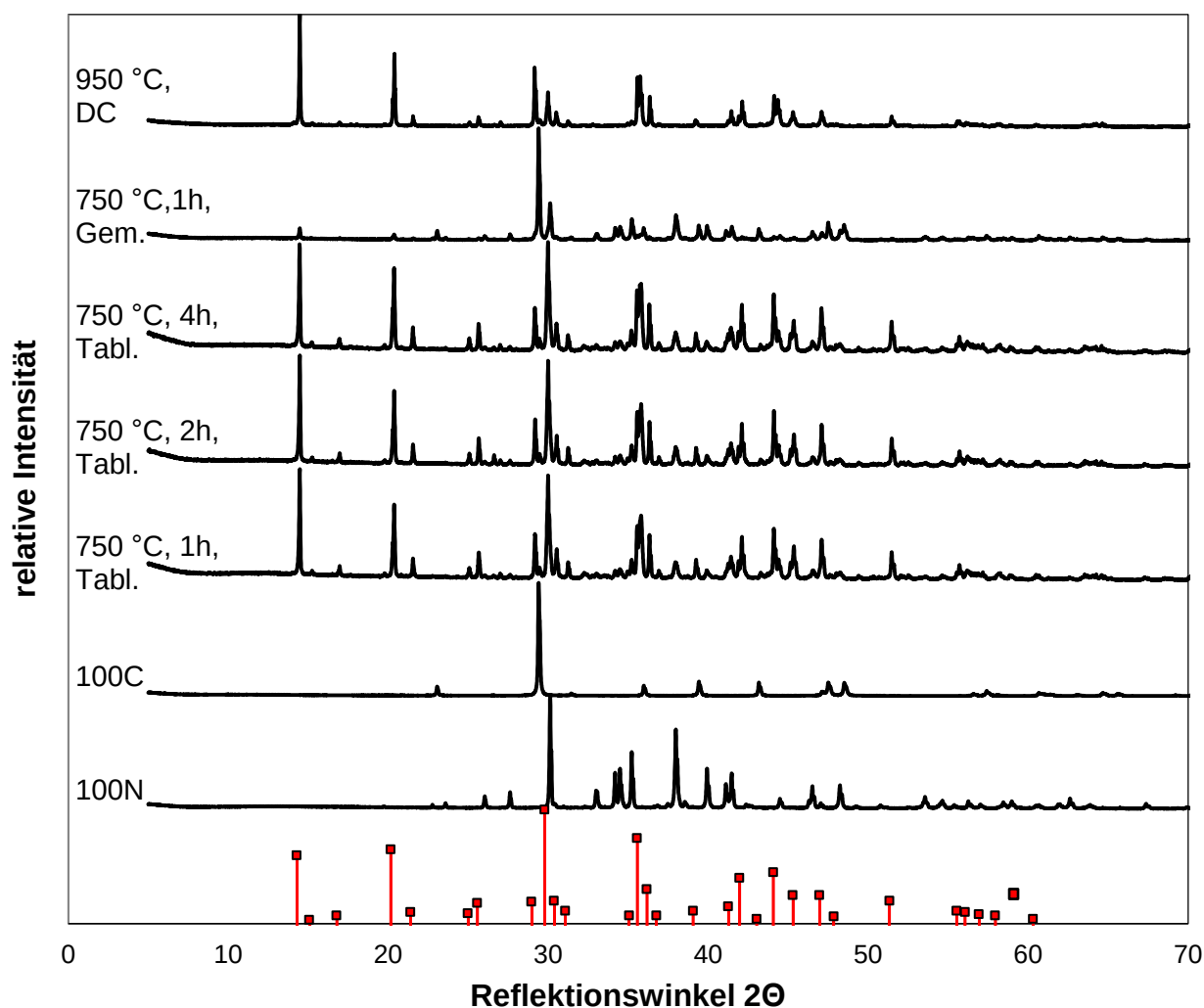


Abbildung 33: Ergebnis der XRD-Messungen der Sinterversuche für die Tabletten 60N-40C mol-% mit unterschiedlichen Verweilzeiten und die vergleichbare Mischung; verschlossenes Probengefäß.

Zur besseren Auswertung sind zunächst die Rohstoffe und die zu Tabletten verpressten Proben bei 750 °C dargestellt. Im Vergleich dazu sind zunächst das Gemisch mit gleicher Zusammensetzung bei 750°C und das über die Schmelze hergestellte Doppelcarbonat aufgeführt. Hierbei ist ersichtlich, dass eine Vorbehandlung mittels Verpressung der Rohstoffe bei einer Temperatur von 750 °C zu einer deutlichen Bildung der doppelcarbonatischen Phase führt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass erst ab einer Temperatur von 750 °C eine Bildung des Doppelcarbonates erreicht wird. Dies ist auch der Literatur von Niggli zu entnehmen ist. Um dies jedoch ohne Schmelzbildung herzustellen, darf eine Temperatur von 800 °C nicht überschritten werden. Zur genauen Bestimmung der Grenztemperatur zwischen Sinterprodukt und Schmelzprodukt bedarf es weiterer Versuche auch hinsichtlich der Verweilzeit im Ofen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit, mittels der Konfektionierung von Rohstoffen für die Glasindustrie eine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit zu erlangen, ist erreicht. Dies gelingt mit einer alternativ gewählten Schmelzroute, entlang derer die Umsetzung eines Glasgemenges zur Schmelze beschleunigt werden kann. Die Idee gemäß einem von Niggli aufgestellten Phasendiagramm, zunächst Soda und Kalkstein zu einer carbonatischen Schmelze zu kombinieren und erst in einem zweiten Schritt mit den übrigen Rohstoffen zu vereinen, hat sich als zielführend erwiesen. Hierbei ist es gelungen, sowohl die Umsatzgeschwindigkeit für eine industriell anwendbare Glaszusammensetzung mittels des Doppelcarbonates zu steigern als auch gleichzeitig die Ursache dafür zu identifizieren.

Ein wichtiger Aspekt liegt in der Bestimmung der Bildungsenergie des Doppelcarbonates. Dies ist anhand von thermodynamischen Berechnungen auf Grundlage von Gleichgewichtsreaktionen aus der Literatur erfolgt. Demnach ist die Bildung des Doppelcarbonates als ein schwach exothermer Vorgang bestimmt worden. Mittels Dehydratation von carbonatischen Hydratphasen, welche in der Literatur hinlänglich bekannt sind, ist diese Fragestellung weiterhin überprüft worden. Eine dritte Abschätzung, der Kationen-Austausch, hat dieses Ergebnis bestätigt. Zudem galt es dieses Ergebnis experimentell mittels DTA-TG-Messungen nachzustellen und auch auf diesem Weg bestätigt sich die exotherme Bildung des Doppelcarbonates.

Eine Charakterisierung der verschiedenen Doppelcarbonate hat gezeigt, dass die Umsetzung eines Gemenges versetzt mit Doppelcarbonat im Vergleich zu einem konventionellen Gemenge mit Soda, Kalkstein und Dolomit zügiger erfolgt. Die in dieser Arbeit angeführten verschiedenen Doppelcarbonate unterscheiden sich im Soda-Kalkstein-Verhältnis. Hierbei wird deutlich, dass sich das Aufschmelzverhalten mit steigendem Kalksteingehalt verschlechtert. Dies liegt in der Zersetzung von Kalkstein zu Calciumoxid begründet, wodurch eine Weiterreaktion der Probe gehemmt wird und höhere Temperaturen und längere Verweilzeiten im Ofen notwendig sind. Die zum Teil schwierig handelbaren Eigenschaften der konventionellen Rohstoffe, wie zum Beispiel die zuvor angeführte Zersetzung von Kalkstein zu Calciumoxid oder die Dekrepitation des Dolomits, können durch die Verwendung dieses optimierten Rohstoffs umgangen werden. Der klare Vorteil des optimierten Rohstoffs liegt in der Zersetzung des Doppelcarbonates einhergehend mit der Bildung einer carbonatischen Schmelze begründet, da im Weiteren eine schnellere Reaktion mit den verbleibenden Rohstoffen zu einer Schmelze erfolgt.

Das so neu generierte Doppelcarbonat DC-MEAN ist mittels einer Up-Scaling Methode vom mg- bis kg-Bereich überprüft worden. Hierbei kann auf allen Skalen eine Umsatzsteigerung erzielt und verifiziert werden. Mittels DTA-TG ist ersichtlich, dass ein

Gemenge industrieller Zusammensetzung, welches mit Doppelcarbonat versetzt ist, bereits 60 K eher aufgeschmolzen ist und vollständig entgast ist als ein Gemenge bestehend nur aus konventionellen Rohstoffen. Auf der Meso-Skala ist dieses positive Ergebnis mittels thermooptischen Messungen, elektrischen Leitfähigkeitsmessungen und anhand von Batch-Free Time Tests ebenfalls verifiziert worden. Anhand von 10 kg-Tests auf der Makro-Skala kann dieses sehr gute Ergebnis mit einer Zeitersparnis von nahezu 25 % bestätigt werden.

Eine wichtige Frage, die es galt zu überprüfen und die mit dem Stand der Technik einhergeht, ist die nach dem Existenzbereichs einer solchen Na_2O - CaO -Schmelze als Carbonatschmelze. Laut Kröger [12] bildet sich zuerst eine eutektische Schmelze entsprechend der Zusammensetzung $3\text{Na}_2\text{CO}_3$ und 2CaCO_3 . Eine Schmelze aus Na_2CO_3 und CaCO_3 kann unter 1 atm bei etwa 900 °C nur bis zu einem Molgemisch von $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3$ unzersetzt beständig bleiben (Abbildung 5). Bei niedrigeren Temperaturen verschiebt sich das maximale Molverhältnis bis fast 1:1. Noch drastischer verändert sich das mögliche Verhältnis bei einem Temperaturanstieg. So ist eine Carbonatschmelze bei 1000 °C zum Beispiel nur möglich bis 30 mol-% CaCO_3 .

In experimentellen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sowohl das zwei- als auch das dreikomponentige Doppelcarbonat ab etwa 750 °C entsprechend dem Phasendiagramm vorliegt. Anhand der alternativen Herstellungsverfahren ist versucht worden das gewünschte Produkt ohne eine vorliegende Schmelze und lediglich als Sinterprodukt herzustellen. Hierbei hat sich herausgestellt, dass in einem Temperaturbereich von 750 °C bis etwa 800 °C die Herstellung eines Sinterproduktes möglich ist. Oberhalb von 800 °C ist eine Zusammenführung der Rohstoffe nur über die Schmelzroute möglich.

Weiterhin galt es die Fragestellung hinsichtlich der CaCO_3 -Zersetzung zu CaO zu beantworten. Hierbei kann gemäß den in Kapitel 2 aufgeführten Ergebnisse festgehalten werden, dass die Dissoziationstemperatur von reinem Kalkstein bei 1 atm bei ~ 890 °C und für 0.2 atm bei ~ 800 °C liegt. Bei Na_2CO_3 - CaCO_3 -Gemischen ist die CaO -Ausfällungstemperatur abhängig vom Molverhältnis. Betrachtet man Abbildung 5 zusammen mit den Informationen von Hyatt und Cutler [28] wird ersichtlich, dass bis zu einem Gehalt von etwa 55 mol-% CaCO_3 eine Carbonatschmelze ohne Ausfällung von CaO stabil ist. Bei höheren Temperaturen kommt es zunächst zu einer teilweisen Zersetzung, mit fallender Temperatur wird jedoch alles wieder in der Schmelze gelöst.

Neben dem Existenzbereich der Carbonatschmelze im Verhältnis zur Temperatur ist ebenso die Wechselwirkung mit der Kieselsäure ein wichtiger Aspekt. Die Bildung von Natriumsilicaten beschleunigt das Aufschmelzen und die Lösung von Quarz und Kalk [23, 24]. Diese können durch eine Rohstoffaufbereitung, Herstellung eines Silicates durch Schmelzen und Kristallisieren, erzeugt werden. Unter bestimmten Bedingungen

ist in einem System $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$ ebenfalls die Bildung von Calciumsilicaten möglich. Bei 1 bar CO_2 -Druck und bis zu einer maximalen Temperatur von 890 °C, Dissoziationstemperatur des Kalksteins, bildet sich ein metastabiles Quarz-Wollastonit-Gleichgewicht und es kann zu einer Orthosilicatbildung kommen. Wenn sich eine vollständige CaO -Hülle um den Kalkstein gebildet hat, wird dadurch eine weitere Reaktion mit Quarz [23] verhindert. Anhand von Versuchen konnte der Einfluss von Quarz auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht eindeutig geklärt werden. In Abhängigkeit vom Soda-Kalkstein-Verhältnis kann eine kaum bemerkbare (1:2) bis deutliche (1:1) Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden [12].

Die letzte Fragestellung, die es zu beantworten galt, ist die der Temperatur-Druck-Beziehung, welche bereits in Kapitel 2 erörtert wurde. Gemäß Kröger [10] ist der Gleichgewichtsdruck für die Carbonatdissoziation temperaturabhängig. Für die Zersetzung von CaCO_3 ist dieser so gering, dass diese bis etwa 900 °C kaum eine Rolle spielt. Der CO_2 -Druck muss bis zu dieser Temperatur über 0.5 atm liegen, um eine Dissoziation zu verhindern. Entscheidend ist die NaCO_3 -Zersetzung, die nach verschiedenen Gleichgewichten ablaufen kann. Je höher der CO_2 -Atmosphärendruck ist, umso höhere Zersetzungstemperaturen sind erforderlich. Kröger [10] konnte in einigen Messungen einen positiven Einfluss einer Minderung des Atmosphärendrucks, unter Beibehaltung des CO_2 -Anteils, unter bestimmten Bedingungen nachweisen. In der Praxis ist diese Methode jedoch sicherlich nicht umsetzbar. Wie in der Veröffentlichung [12] dargestellt, wird die äußere Erscheinungsform des Reaktionsproduktes beschrieben und daraus geht hervor, dass die Sinterung des Materials gut zu erkennen ist und sich an den Randschichten die Reaktionszonen zu erkennen sind. Ab 830 °C bildet sich aufgrund von Verunreinigungen ein leicht grünliches Reaktionsprodukt. Ähnliche äußere Erscheinungsmerkmale zeigen auch die Vorversuche zu diesem Projekt. Hier bildete sich eine Reaktionsschicht, die aus einzelnen kleinen Stiften zu bestehen schien und eine leicht grünliche Färbung hatte.

Das neue Doppelcarbonat DC-MEAN ist letztlich ein ebenso vorbehandelter Rohstoff wie ein verpresstes oder pelletisiertes Gemenge. Bereits im Jahr 1952 äußert sich Kröger zur Verpressung von Gemengen. Nach damaliger Ansicht führt eine Verpressung zur Verzögerung der CO_2 -Dissoziation und damit auch zu einer verlangsamten Umsetzung des Gemenges zur Schmelze. In der aufgeführten Literatur wird mehrmals versucht mittels Aufbereitung von Rohstoffen eine Zeitersparnis während des Aufschmelzprozess zu erzielen. Die Erkenntnis, sich die Verzögerung der CO_2 -Dissoziation zu Nutze zu machen, ist nun mit dem Patent (DE 102014019391 A1, WO2016/110314 A1) veröffentlicht. Weiterhin ist die Verpressung von Gemengen getestet worden und dabei zeigt sich ein deutlich besseres Aufschmelzverhalten hinsichtlich der Schaumbildung, als bei einem konventionellen Gemenge. Auch die in Kapitel 5.5 aufgeführten Tabletten, welche gesintert worden sind, zeigen, dass eine Verpressung zu einer früheren Existenz der doppelcarbonatischen Phase führt. Für eine

derartige Vorbehandlungskombination der Rohstoffe aus Verpressung und Versinterung für eine industrielle Anwendung bedarf es einer Kosten-Nutzen-Bilanzierung. Ebenso ist hier eine detaillierte und fundierte Auslotung der Sinterverweilzeit unabdingbar.

Die in dieser Arbeit aufgeführte Charakterisierung des Doppelcarbonates gibt einen Aufschluss über die Bildung, als schwach exothermer Vorgang identifiziert, die Zersetzung ebendieses und auch über die Existenz als ein neuer Rohstoff. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist nun die Einbindung des Doppelcarbonates als neuen Rohstoff im Gegensatz zu den bisherigen konventionellen Rohstoffen Soda und Kalkstein in die industrielle Glasherstellung. Bis dato ist eine industrielle Implementierung nur theoretisch erfolgt. Anhand der in Kapitel 3.2 kalkulierten Energiebilanz und den sehr positiven Ergebnissen aus Kapitel 5.3 ist eine solche Überprüfung im industriellen Maßstab absolut notwendig.

Zur Durchführung einer Kampagne im industriellen Maßstab kam es während der Erstellung dieser Arbeit nicht mehr. Die Implementierung eines neuen Rohstoffs in einen bestehenden industriellen Schmelzprozess bedarf jedoch einer langen planerischen Vorarbeit und kann gemäß der in Kapitel 4.4.5 vorgestellten Methode erfolgen. Dort ist anhand einer früheren Industriekampagne dargelegt, wie ein industrieller Großversuch geeignet durchzuführen ist. Hierzu sind jedoch weitere Vorversuche im industriellen Maßstab unabdingbar. Beispielsweise gilt es die Frage nach einer industriellen Herstellung des neuen Rohstoffs zu erforschen. Die im Labormaßstab verwendete Herstellungsmethode gilt es auf den deutlich größeren Maßstab zu übertragen und ggf. zu überarbeiten. Zudem muss eine geeignete Wanne gefunden werden, deren bisherige Prozessparameter so stabil sind, dass eine solche Kampagne darin umgesetzt werden kann.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Wallenberger, F. T.; Bingham, P. A. (Hrsg.): Fiberglass and glass technology. Springer US. Boston, MA, 2010.
- [2] Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (Hrsg.): Grundlagen des industriellen Glasschmelzprozesses, 1999.
- [3] Leese, S. M.; Stuart, J. A.: A pellet (2012) WO 2012/101429 A2.
- [4] Leese, S. M.; Stuart, J. A.: Pellet (2015) US 9 096 457 B2.
- [5] Carty, W. M.: Selective glass batching methodes for improving melting efficiency and reducing gross segregation of glass batch components (2014) EP 1 478 601 B1.
- [6] Dewet-Smith. D.; Fayerweather. C. L.; Hixson, B. E.: Process for melting and refining soda-lime glass (2012) WO 2012/116303 A1.
- [7] Conradt, R.; Prange, A.; Nießen, V.; Roos, C.: Verfahren zur Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit von Flachglas- oder Behälterglasgemengen zur Glasschmelze durch Nutzarmachung einer Alkali-Erdalkali-Carbonatschmelze mit einem Erdalkalicarbonatgehalt zwischen 10 und 62 Massenprozent (2016) DE1 02014 019 391 A1.
- [8] Conradt, R.; Prange, A.; Nießen, V.; Roos, C.: Verfahren zur Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit von Flachglas- oder Behälterglasgemengen zur Glasschmelze durch Nutzarmachung einer Alkali-Erdalkali-Carbonatschmelze mit einem Erdalkalicarbonatgehalt zwischen 10 und 62 Massenprozent (2016) WO 2016/110314 A1.
- [9] Niggli, P.: Gleichgewichte zwischen TiO_2 und CO_2 , sowie SiO_2 und CO_2 in Alkali-, Kalk-Alkali und Alkali-Aluminatschmelzen. In: Z. anorg. allg. Chemie (1916), S. 241–326.
- [10] Kröger, C.: Gemengereaktionen und Glasschmelze. In: Glastechn. Ber. (1952) Vol. 25, No. 10, S. 307–24.
- [11] Kautz, K.: Bildung von Reaktionsprodukten beim Aufheizen von Glasgemengen. Untersuchungen in den Systemen $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ und $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-CO}_2$ (mit Anwesenheit von MgO) - eine Literaturzusammenstellung. In: Glastechn. Ber. (1969) Vol. 42, No. 6, S. 244–50.

- [12] Kröger, C.; Ziegler, G.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. III. Reaktionsgeschwindigkeiten im quaternären System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. In: Glastechn. Ber. (1954) Vol. 27, No. 6, S. 199–212.
- [13] Smith, J. W.; Johnson, D. R.; Robb, W. A.: Thermal synthesis of sodium calcium carbonate - A potential thermal analysis standard. In: Thermochimica Acta (1970) 2, S. 305–12.
- [14] McKie, D.; Frankis, E. J.: Nyerereite: a new volcanic carbonate mineral from Oldoinyo Lengai, Tanzania. In: Z. Kristallog. (1977) 145, S. 73–95.
- [15] Church, A. A.; Jones, A. P.: Silicate--Carbonate Immiscibility at Oldoinyo Lengai. In: Journal of Petrology 36 (1995) 4, S. 869–89.
- [16] Chopinet, M.-H.; Gouillart, E.; Papin, S.; Toplis, M. J.: Influence of limestone grain size on glass homogeneity. In: Glass Technol. (2010) Vol. 51, No. 3, S. 116–22.
- [17] Frankis, E. J.; McKie, J.: Subsolidus Relations in the System $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ Nature Physical Science (1973) 246, S. 124–26.
- [18] Gouillart, E.; Toplis, M. J.; Grynberg, J.; Chopinet, M.-H.: In-situ synchrotron microtomography reveals multiple reaction pathways during soda-lime glass synthesis. In: J Am. Ceram. Soc. (2012) Vol. 95, No. 5, S. 1504–07.
- [19] Gavryushkin, P. N.; Thomas, V. G.; Bolotina, N. B.: Hydrothermal Synthesis and Structure Solution of $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. "Synthetic Analogue" of Mineral Nyerereite. In: Crystal Growth & Design 16 (2016) 4, S. 1893–902.
- [20] Kröger, C.; Marwan, F.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. VI. Der Einfluß von Zusätzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines Soda-Kalkstein-Quarz-Grundgemenges. In: Glastechn. Ber. (1956) Vol. 29, No. 7, S. 275–89.
- [21] Kröger, C.; Marwan, F.: Über die Geschwindigkeit der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. IV. Die Druckabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeiten im quaternären System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. In: Glastechn. Ber. (1955) Vol. 28, No. 2, S. 51–57.
- [22] Shatskiy, A.; Sharygin, I. S.; Litasov, K. D.; Borzdov, Y. M.; Palyanov, Y. N.; Ohtani, E.: New experimental data on phase relations for the system $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CaCO}_3$ at 6 GPa and 900-1400 °C. In: American Mineralogist 98 (2013) 11-12, S. 2164–71.

- [23] Kröger, C.; Ziegler, G.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. II. Die Umsetzung von Natriumdisilikat mit Soda und von Quarz mit Kalkstein. In: Glastechn. Ber. (1953) Vol. 26, No. 11, S. 346–53.
- [24] Kröger, C.; Marwan, F.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. V. Die Umsetzung von Natriumdisilikat und Disilikat-Quarz-Gemischen. In: Glastechn. Ber. (1955) Vol. 28, No. 3, S. 89–98.
- [25] Kröger, C.; Blömer, J.: Über die Systeme Alkalioxyd - CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - CO₂. XII. Über die Phasenneubildung bei den unter Schmelzbildung verlaufenden Umsetzungen im System Na₂O-CaO-SiO₂-CO₂. In: Z. anorg. allg. Chemie (1955) Vol. 280, No. 1-3, S. 51–64.
- [26] Hong, K. S.; Speyer, R. F.: Thermal Analysis of Reactions in Soda-Lime Silicate Glass Batches Containing Melting Accelerants. I, One- and Two-Component Systems. In: Journal of the American Ceramic Society 76 (1993) 3, S. 598–604.
- [27] Kröger, C.: Über die Geschwindigkeit der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. VII. Die Abhängigkeit der Einschmelzzeit des Glasgemenges von Art und Menge der durch die Gemengereaktionen gebildeten Produkte. In: Glastechn. Ber. (1957) Vol. 30, No. 6, S. 222–29.
- [28] Hyatt, E.; Cutler, I.; Wadsworth, M.: Calcium carbonate decomposition in carbon dioxide atmosphere. In: J. Am. Ceram. Soc. (1958) Vol. 41, No. 2, S. 70–74.
- [29] Cable, M.; Martlew, D.: Corrosion of silica by Na₂CO₃ - CaCO₃. In: Glastechn. Ber. (1988) Vol. 61, S. 31–35.
- [30] Wang, Y.; Thomson, W. J.: The effects of steam and carbon dioxide on calcite decomposition using dynamic X-ray diffraction. In: Chem.Eng. Sci. (1995) Vol. 50, S. 1373–82.
- [31] CRCT Thermfact & GTT-Technologies: FactSage TM. 6.4. Montreal, Aachen, 2013.
- [32] Kubaschewski, O.; Alcock, A. C.; Spencer, P. J. (Hrsg.): Materials Chemistry. 6. Auflage. Pergamon Press. Oxford, New York, Seoul, Tokyo.
- [33] Conradt, R.; Pimkhaokham, P.: An easy-to-apply method to estimate the heat demand for melting technical silicate glasses. In: Glastechn. Ber. (1990) 63K, S. 134–43.
- [34] Conradt, R.: The industrial glass melting process. In: The SGTE casebook - Thermodynamics at work (2008) 24, S. 282–303.

- [35] Conradt, R.: Thermodynamics of Glass Melting (2010).
- [36] Conradt, R.; Overath, J.; Schaeffer-Rolffs, W.; Hesselle, M. de: Zur Darstellung des Energieverbrauches von Glasschmelzwannen. In: DGG Journal (2005) 4, S. 6–9.
- [37] Kissinger, H.: Reaction kinetics in differential thermal analysis. In: Analytical Chemistry 1957, S. 1702–06.
- [38] Speyer, R.: Thermal Analysis of Materials. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 1994.
- [39] Li, H.; Gu, P.; Watson, J.; Meng, J.: Acid Corrosion and Mechanism of E-Glass Fibers: Boron Factor. In: J. Mater. Sci. (2013).
- [40] Illig, H.-J.: ABC Glas. 2. Auflage. Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 1991.
- [41] Serno, P.; Kleinbude, P.; Knop, K.: Granulieren. Grundlagen, Verfahren, Formulierungen. Editio-Cantor-Verlag. Aulendorf, 2007.
- [42] Schwedt, G.: Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis. 2. Auflage. Wiley-VCH-Verl. Weinheim, 2008.
- [43] Hemminger, W.; Cammenga, H. K.: Methoden der thermischen Analyse. Springer-Verlag. Berlin, New York, 1989.
- [44] Riesner, G. Conradt, R.: Fire resistance of technical mineral wool fibre. Dissertation. RWTH Aachen University. Aachen, 2010.
- [45] Kham, N. S. Conradt, R.: Development of methods for the characterization of melting batches. Dissertation. RWTH Aachen University. Aachen, 2005.
- [46] Conradt, R.; Suwannathada, P.; Pimkhaokham, P.: Local temperature distribution and primary melt formation in a melting batch heap. In: Glass Sci. Technol. (1994) Vol. 5, S. 103–13.
- [47] Dubois, O. Conradt, R.: Charakterisierung des Einschmelzverhaltens von industriellen Glasgemengen. Dissertation. RWTH Aachen University. Aachen, 2011.
- [48] Bieler, B. H.: Melting Characteristics of Four Types of Soda-Lime Glass Batch. In: Am. Ceram. Soc. Bull. (1985) Vol. 64, No. 11, S. 1481–84.
- [49] Bieler, B. H.: A furnace for photography of melting glass batch. In: Am. Ceram. Soc. Bull. (1985) Vol. 64, No. 11, S. 1476–77.

- [50] Bunting, J. A.; Bieler, B. H.: Batch-free time versus crucible volume in glass melting. In: Am. Ceram. Soc. Bull. (1969) Vol. 48, No. 8, S. 781–85.
- [51] Conradt, R.: Thermal versus chemical constraints for the efficiency of industrial glass melting furnaces.
- [52] Conradt, R.: Interner Bericht: Furnace Performance Analysis - Replacement of CaCO_3 by Ca(OH)_2 . Institut für Gesteinshüttenkunde, Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe.
- [53] Stull, D. R.; Prophet, H.: JANAF Thermochemical Tables. 2. Auflage. Washington, 1971.
- [54] Barin, I.; Knacke, O.; Kubaschewski, O.: Thermochemical properties of inorganic substances: Supplement. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [55] Blanc, P.; Piantone, P.; Lassin, A.; Burnol, A.: Thermochimie: Sélection de constantes thermodynamiques pour les éléments majeurs, le plomb et le cadmium.
- [56] Krupka, K. M.; Cantrell, K. J.; McGrail, B. P.: Thermodynamic Data for Geochemical Modeling of Carbonate Reactions Associated with CO_2 Sequestration - Literature Review. U.S. Department of Energy, 2010.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schmelzdiagramm $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (Teilstück); nach Morey und Bowen [10]; in rot Invariante mit niedrigen Schmelztemperaturen im Zusammensetzungsbereich industrieller Glasschmelzen.	4
Abbildung 2: Temperatur-Druck-Beziehung für das Mineral Shortit + Na_2CO_3 und synthetisiertes Nyerereit (links), Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ bei $p(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ bar}$ (rechts) mit Ny. = Nyerereit, Sh. = Shortit [17].	6
Abbildung 3: Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2$ beim Druck von 1 atm CO_2 [9].	9
Abbildung 4: p-T-Diagramm der Gleichgewichte im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ [20].	10
Abbildung 5: Schmelzdiagramm $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CaCO}_3$ gemäß [12].	14
Abbildung 6: Ergebnis der linearen Regression für die Gleichgewichtsreaktionen q, r, s und p nach [23].	25
Abbildung 7: Ergebnis der linearen Regression für die Gleichgewichtsreaktionen q, r, s und p nach [23] als reziproke Darstellung.	26
Abbildung 8: Bildung des Doppelcarbonates aus 50 mol-% Soda und 50 mol-% Kalkstein mittels DTA-TG-Messung nachgestellt; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal; 1. Versuch.	31
Abbildung 9: Homogenes Pellet (links) und heterogenes Pellet (rechts) [41].	39
Abbildung 10: Ablauf Batch-Free Time Versuche.	45
Abbildung 11: Schematischer Aufbau des 10 kg-Test [47] (links) und Temperaturmessung währenddessen (rechts).	47
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Wärme-/Energiebeiträge einer industriellen Glaswanne (Siemens mit Regenerator); P_{in} = eingetragene Energie; Zahlen sind typische Werte für die jeweilige Energiemenge in % von P_{in} [51].	48
Abbildung 13: Leistung P als Funktion des Durchsatzes p; Analyse einer kleinen Spezialglaswanne (links); Produktionsdaten und Regressionsgeraden; P_{in} = eingetragene Leistung (Standardabweichung beträgt $\pm 57 \text{ kW}$); P_{ex} = entnommene Leistung des Ofens; P_{loss} = kumulative Verluste; H_{ex} = theoretischer Wärmebedarf; spezifischer Wärmebedarf für diesen Datensatz als Funktion des Durchsatzes (rechts) [52].	50

Abbildung 14: Leistung P als Funktion des Durchsatzes p , Analyse einer Containerglasproduktion vor der Kampagne (links); P_{ex} = entnommene Leistung des Ofens; P_{loss} = kumulative Verluste; Vergrößerung der Daten (rechts); H_{ex} = theoretischer Wärmebedarf [52].	51
Abbildung 15: Leistung P als Funktion des Durchsatzes p , Analyse einer Containerglasproduktion nach der Kampagne (links); P_{ex} = entnommene Leistung des Ofens; P_{loss} = kumulative Verluste; Vergrößerung der Daten (rechts); H_{ex} = theoretischer Wärmebedarf [52].	52
Abbildung 16: Ergebnis für den theoretischen Wärmebedarf während der Kampagne mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [52].	52
Abbildung 17: Ergebnis der XRD-Messungen der Rohstoffe Soda, Kalkstein, Dolomit und des DC-MEAN verschoben um einen Faktor als Vielfaches von 100.	60
Abbildung 18: Ausschnitt des Ergebnisses der XRD-Messungen der Rohstoffe Soda, Kalkstein, Dolomit und des DC-MEAN verschoben um einen Faktor als Vielfaches von 100.	61
Abbildung 19: Ergebnis der DTA-TG-Messung für das Doppelcarbonat 50 mol-% Soda und 50 mol-% Kalkstein; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.	62
Abbildung 20: Ergebnis der DTA-TG-Messung für das Doppelcarbonat 60 mol-% Soda und 40 mol-% Kalkstein; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.	63
Abbildung 21: Ergebnis der DTA-TG-Messung für das DC-MEAN; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.	64
Abbildung 22: Ergebnis der DTA-TG-Messung für ein Referenzgemenge aus konventionellen Rohstoffen; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal; in rot Konstruktion des Offsets der Massenabnahme.	73
Abbildung 23: Ergebnis der DTA-TG-Messung für ein Gemenge mit DC-MEAN versetzt; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal; in rot Konstruktion des Offsets der Massenabnahme.	74
Abbildung 24: Ergebnis der TOMMI-Messung für ein Referenzgemenge (links) und ein Gemenge mit DC versetzt (rechts).	75

Abbildung 25: Ergebnis der elektrischen Leitfähigkeitsmessung für ein Gemenge mit DC-MEAN und ein Referenzgemenge; 1. Versuch.....	78
Abbildung 26: Ergebnis 10 kg-Test Referenzgemenge (links) und DC-Gemenge (rechts); 1. Versuch.	79
Abbildung 27: Ergebnis 10 kg-Test Referenzgemenge (links) und DC-Gemenge (rechts) jeweils mit 65 % Anteil an weißen Scherben.	80
Abbildung 28: Ergebnis 10 kg-Test Referenzgemenge (links) und DC-Gemenge (rechts) jeweils mit 65 % Anteil an grünen Scherben.....	81
Abbildung 29: Ergebnisse der XRD-Messungen der Sinterversuche für die Gemische 60N-40C mol-%; offenes Probengefäß.....	86
Abbildung 30: Ergebnisse der XRD-Messungen der Sinterversuche für die Gemische 60N-40C mol-%; verschlossenes Probengefäß.....	87
Abbildung 31: Ergebnisse der XRD-Messungen der Sinterversuche für die Gemische 50N-50C mol-%; offenes Probengefäß.....	88
Abbildung 32: Ergebnisse der XRD-Messungen der Sinterversuche für die Gemische 50N-50C mol-%; verschlossenes Probengefäß.....	89
Abbildung 33: Ergebnis der XRD-Messungen der Sinterversuche für die Tabletten 60N-40C mol-% mit unterschiedlichen Verweilzeiten und die vergleichbare Mischung; verschlossenes Probengefäß.	90
Abbildung 34: Bildung des Doppelcarbonates aus 50 mol-% Soda und 50 mol-% Kalkstein mittels DTA-TG-Messung nachgestellt; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal; 2. Versuch. ...	111
Abbildung 35: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Soda; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.	113
Abbildung 36: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Kalkstein; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.	113
Abbildung 37: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Dolomit; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.	114

Abbildung 38: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Kaolin; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.	114
Abbildung 39: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Natriumsulfat; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.	115
Abbildung 40: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Sand; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal..	115
Abbildung 41: Ergebnis der TOMMI-Messung für ein Referenzgemenge; 2. Versuch.	116
Abbildung 42: Ergebnis der TOMMI-Messung für ein Gemenge mit DC versetzt; 2. Versuch.....	116
Abbildung 43: Ergebnis der elektrischen Leitfähigkeitsmessung für ein Gemenge mit DC-MEAN und ein Referenzgemenge; 2. Versuch.....	118
Abbildung 44: Ergebnis 10 kg-Test des Doppelversuches für ein Referenzgemenge.	119
Abbildung 45: Ergebnis 10 kg-Test des Doppelversuches für ein DC-Gemenge.	119

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht Gewichtsverlust in Abhängigkeit von Temperatur und CaCO_3 -Anteil.	12
Tabelle 2: Druck- und Temperaturzusammenhang für die Gleichungen q, s, p und r[23]; Thermodynamische Daten für $\Delta G(T)$ und $G_{\text{DC}}(T)$ [31].	24
Tabelle 3: Ergebnis thermodynamische Daten für Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ für die Gleichgewichtsreaktionen q, r, s und p [23]; Daten aus Tabelle 28 im Anhang entnommen. Thermodynamische Daten für Na_2CO_3 , CaCO_3 aus [32] und für $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ mittels linearer Regression berechnet.	26
Tabelle 4: Ergebnis thermodynamische Daten für Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ mittels Dehydratation von $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet; Daten aus Tabelle 29 entnommen.	27
Tabelle 5: Ergebnis thermodynamische Daten für Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ mittels Dehydratation von $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ berechnet; Daten aus Tabelle 29 entnommen.	28
Tabelle 6: Ergebnis thermodynamische Daten für Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ mittels Kationen-Austausch anhand von Daten aus Tabelle 29 berechnet.	29
Tabelle 7: Gegenüberstellung der Standardbildungsenthalpien und –entropien aus den Berechnungen.	30
Tabelle 8: Vergleich der Energiebilanz für ein Gemenge versetzt mit dem Doppelcarbonat DC-MEAN und einem Gemenge bestehend aus konventionellen Rohstoffen.	33
Tabelle 9: E-Glas-Zusammensetzung [39].	37
Tabelle 10: Batch-Free Time Ergebnisse Al_2O_3 -Träger; 1. Versuch.	37
Tabelle 11: Zusammensetzung des dreikomponentigen Doppelcarbonates DC-MEAN.	41
Tabelle 12: Interpretationszusammenhang der verschiedenen Versuchsmethoden.	54
Tabelle 13: Verwendete Versuchsmethoden und –parameter.	55
Tabelle 14: Theoretisch berechnete Zusammensetzung der Rohstoffe und des dreikomponentigen Doppelcarbonates in Ma.-%.	58

Tabelle 15: Theoretisch berechneter CO ₂ -Anteil der Rohstoffe und des Doppelcarbonates DC-MEAN.....	59
Tabelle 16: XRF-Ergebnis der konventionellen Rohstoffe und des dreikomponentigen Doppelcarbonates DC-MEAN in Ma.-%.....	59
Tabelle 17: Ergebnis zur Bestimmung der Reaktionsordnung nach Speyer für die Zersetzung eines konventionellen Kalksteins im Vergleich mit der CO ₂ -Freisetzung eines zweikomponentigen Doppelcarbonates (50 mol-% Soda, 50 mol-% Kalkstein), eines zweikomponentigen Doppelcarbonates (60 mol-% Soda, 40 mol-% Kalkstein) und des dreikomponentigen Doppelcarbonates DC-MEAN bis 1200°C.	65
Tabelle 18: Gegenüberstellung der Zeit pro Umsatzmenge (25 %, 50 %, 75 %) für einen konventionellen Kalkstein, das zweikomponentige Doppelcarbonat (50 mol-% Soda, 50 mol-% Kalkstein), das zweikomponentige Doppelcarbonat (60 mol-% Soda, 40 mol-% Kalkstein) und das dreikomponentige Doppelcarbonat DC-MEAN für eine Reaktionstemperatur von 800 °C.....	66
Tabelle 19: Glaszusammensetzung der Vorversuche in Ma.-%.	67
Tabelle 20: Ergebnisse der Vorversuche mittels Batch-Free Time für die Verweilzeiten von 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; Proben I bis VI.	68
Tabelle 21: Ergebnisse der Vorversuche mittels Batch-Free Time für die Verweilzeiten von 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; Proben VII bis IX.	71
Tabelle 22: Ergebnisse der Vorversuche mittels Batch-Free Time für die Verweilzeiten von 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; Proben X bis XI.	72
Tabelle 23: Ergebnis des BFT-Tests für ein weißes Behälterglas mit DC-MEAN ohne Scherben (I.a) und 65 % Scherben (I.b) versetzt im Vergleich zu einem konventionellen Referenzgemenge für die Verweilzeiten 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; 1. Versuch.	76
Tabelle 24: Ergebnis des BFT-Tests für ein grünes Behälterglas mit DC-MEAN ohne Scherben (II.a) und 65 % Scherben (II.b) versetzt im Vergleich zu einem konventionellen Referenzgemenge für die Verweilzeiten 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; 1. Versuch.....	77
Tabelle 25: Übersicht der Sinterversuche als Gegenüberstellung zu konventionellen Rohstoffen.	84
Tabelle 26: Fotografische Darstellung der Sinterversuche 60N-40C mol-% für drei verschiedene Temperaturen, offenes und verschlossenes Probengefäß.	85

Tabelle 27: Verwendete molare Massen zur Berechnung.	107
Tabelle 28: Thermodynamische Daten zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie für die Gleichgewichtsreaktionen nach [23]; Daten sind [31, 32] entnommen.	108
Tabelle 29: Thermodynamische Daten zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie mittels Dehydratation und Kationen-Austausch	110
Tabelle 30: Batch-Free Time Ergebnisse Al_2O_3 -Träger; 2. Versuch.	111
Tabelle 31: XRF-Ergebnis der Mischungsreihe 60N-40C im Temperaturbereiche von 300 °C - 820 °C.	112
Tabelle 32: XRF-Ergebnis der Mischungsreihe 50N-50C im Temperaturbereiche von 750 °C - 820 °C.	112
Tabelle 33: Ergebnis des BFT-Tests für ein weißes Behälterglas mit DC-MEAN ohne Scherben und 65 % Scherben versetzt für die Verweilzeiten 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; 2. Versuch.	117

10 Anhang

10.1 Daten zur thermodyn. und kin. Bestimmung des Doppelcarbonates

10.1.1 Molare Massen

Tabelle 27: Verwendete molare Massen zur Berechnung.

Molare Massen	
[g/mol]	
C	12.011
Ca	40.080
CaO	56.079
CaCO ₃	100.089
CaMg(CO ₃) ₂	184.410
CO	28.010
CO ₂	44.010
Mg	24.312
MgCO ₃	84.321
MgO	40.311
Na	22.990
Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	206.078
Na ₂ CO ₃	105.989
Na ₂ O	61.979
O	15.999
O ₂	31.999

10.1.2 Thermodynamische Daten

Tabelle 28: Thermodynamische Daten zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie für die Gleichgewichtsreaktionen nach [23]; Daten sind [31, 32] entnommen.

Phase	T [°C]	-H°(T) [kJ/mol]	S°(T) [J/(mol·K)]	-G°(T) [kJ/mol]
N2CS3	490	4484.927	820.440	5178.322
NC2S3		4729.082	622.817	5255.456
NC3S6		8176.217	962.368	8989.563
SiO ₂ qtz		876.832	103.739	964.507
Na ₂ Si ₂ O ₅		2359.661	374.475	2676.148
CO ₂ (g)		368.383	260.429	588.484
N2CS3	571	4485.381	819.903	5177.502
NC2S3		4729.494	622.330	5254.834
NC3S6		8176.892	961.569	8988.601
SiO ₂ qtz		876.907	103.650	964.404
Na ₂ Si ₂ O ₅		2359.900	374.192	2675.774
CO ₂ (g)		368.433	260.370	588.224
N2CS3	555	4492.640	811.221	5164.453
NC2S3		4736.067	614.469	5244.939
NC3S6		8187.680	948.668	8973.319
SiO ₂ qtz		878.107	102.215	962.757
Na ₂ Si ₂ O ₅		2363.712	369.632	2669.823
CO ₂ (g)		369.241	259.404	584.066
N2CS3	560	4490.372	813.951	5168.515
NC2S3		4734.014	616.940	5248.018
NC3S6		8184.311	952.724	8978.072
SiO ₂ qtz		877.734	102.665	963.269
Na ₂ Si ₂ O ₅		2362.523	371.064	2671.675
CO ₂ (g)		368.989	259.707	585.364
N2CS3	572	4484.927	820.440	5178.322
NC2S3		4729.082	622.817	5255.456
NC3S6		8176.217	962.368	8989.563
SiO ₂ qtz		876.832	103.739	964.507
Na ₂ Si ₂ O ₅		2359.661	374.475	2676.148
CO ₂ (g)		368.383	260.429	588.484
N2CS3	579	4481.748	824.186	5184.078
NC2S3		4726.203	626.210	5259.828
NC3S6		8171.491	967.937	8996.319
SiO ₂ qtz		875.645	105.140	965.240
Na ₂ Si ₂ O ₅		2357.985	376.449	2678.777
CO ₂ (g)		368.028	260.847	590.309
N2CS3	629	4458.993	850.135	5225.942
NC2S3		4705.581	649.726	5291.732
NC3S6		8137.629	1006.552	9045.690
SiO ₂ qtz		872.259	109.001	970.594
Na ₂ Si ₂ O ₅		2345.897	390.233	2697.946
CO ₂ (g)		365.480	263.752	603.424

N2CS3		4468.105	839.921	5209.041
NC2S3		4713.841	640.467	5278.829
NC3S6	609	8151.195	991.345	9025.710
SiO ₂ qtz		873.617	107.479	968.429
Na ₂ Si ₂ O ₅		2350.758	384.785	2690.196
CO ₂ (g)		366.503	262.606	598.161
N2CS3		4450.324	859.644	5242.185
NC2S3		4697.720	658.349	5304.159
NC3S6	648	8124.715	1020.717	9064.949
SiO ₂ qtz		870.966	110.419	972.679
Na ₂ Si ₂ O ₅		2341.249	395.331	2705.409
CO ₂ (g)		364.505	264.823	608.446
N2CS3		4488.104	816.665	5172.592
NC2S3		4731.960	619.398	5251.109
NC3S6	565	8180.940	956.757	8982.846
SiO ₂ qtz		877.359	103.114	963.783
Na ₂ Si ₂ O ₅		2361.332	372.489	2673.534
CO ₂ (g)		368.736	260.009	586.663
N2CS3		4469.015	838.888	5207.362
NC2S3		4714.667	639.530	5277.549
NC3S6	607	8152.550	989.807	9023.729
SiO ₂ qtz		873.752	107.325	968.214
Na ₂ Si ₂ O ₅		2351.242	384.235	2689.427
CO ₂ (g)		366.605	262.490	597.636
N2CS3		4538.683	751.895	5084.672
NC2S3		4777.707	560.818	5184.945
NC3S6	453	8255.953	860.704	8880.953
SiO ₂ qtz		885.502	92.692	952.811
Na ₂ Si ₂ O ₅		2387.487	339.009	2633.659
CO ₂ (g)		374.315	252.867	557.934
N2CS3		4517.519	780.135	5120.681
NC2S3		4758.579	586.341	5211.909
NC3S6	500	8224.605	902.532	8922.398
SiO ₂ qtz		882.150	97.164	957.273
Na ₂ Si ₂ O ₅		2376.648	353.471	2649.934
CO ₂ (g)		371.993	255.965	569.892
N2CS3		4463.095	845.565	5218.311
NC2S3		4709.300	645.583	5285.903
NC3S6	620	8143.737	999.747	9036.661
SiO ₂ qtz		872.871	108.320	969.616
Na ₂ Si ₂ O ₅		2348.089	387.792	2694.445
CO ₂ (g)		365.941	263.239	601.053
N2CS3		4503.963	797.337	5144.345
NC2S3		4746.316	601.902	5229.734
NC3S6	530	8204.495	928.051	8949.859
SiO ₂ qtz		879.961	99.942	960.230
Na ₂ Si ₂ O ₅		2369.625	362.383	2660.673
CO ₂ (g)		370.496	257.864	577.600
N2CS3		4478.113	828.432	5190.689
NC2S3		4722.910	630.056	5264.853
NC3S6	587	8166.086	974.252	9004.088
SiO ₂ qtz		875.105	105.770	966.083
Na ₂ Si ₂ O ₅		2356.065	378.692	2681.797
CO ₂ (g)		367.622	261.321	592.398

Tabelle 29: Thermodynamische Daten zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie mittels Dehydratation und Kationen-Austausch

T [25 °C]	-H°(T) [kJ/mol]	S°(T) [J/(mol·K)]	-G°(T) [kJ/mol]	Quelle
H ₂ O(l)	285.800	69.900	306.641	[53]
H ₂ O(g)	241.800	188.700	298.061	[53]
CO ₂ (g)	393.500	213.700	457.215	[53]
CaCO ₃	1206.900	92.700	1234.539	[15, 54]
CaCO ₃ · 1H ₂ O	1498.290	128.600	1361.227	[55]
CaCO ₃ · 1H ₂ O	1498.290	129.853	1362.600	[56]
CaMg(CO ₃) ₂	2315.000	155.200	2361.273	[15]
Na ₂ CO ₃	1129.700	135.000	1169.950	[53]
Na ₂ CO ₃ · 1H ₂ O	1428.784	168.110	1285.310	[56]
Na ₂ CO ₃ · 7H ₂ O	3199.400	422.200	2714.410	[55]
Na ₂ CO ₃ · 7H ₂ O	3199.189	422.200	2714.200	[56]
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	4079.080	564.710	3427.950	[55]
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	4079.394	562.700	3427.660	[56]
Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ · 5H ₂ O	3834.400	386.680	3949.689	[55]
Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ · 5H ₂ O	3834.390	386.680	3372.040	[55]
Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ · 2H ₂ O	2955.840	239.050	3027.113	[55]
Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ · 2 H ₂ O	2955.380	239.050	2657.650	[55]
Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ · 2 H ₂ O			635.794	[56]
Na ₂ Mg(CO ₃) ₂	2249.830			
MgCO ₃	1095.800	65.900	1115.448	[15, 53]
MgCO ₃	1117.940	65.090	1034.146	[55]
MgCO ₃	1111.400	65.689	1027.830	[56]

10.1.3 DTA-TG

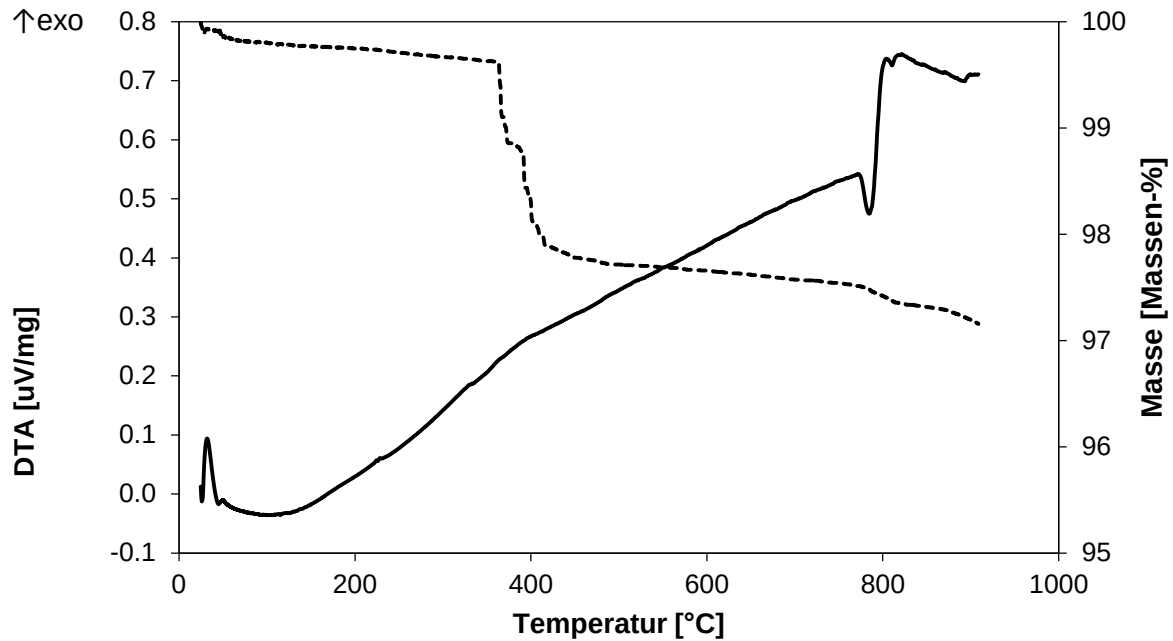
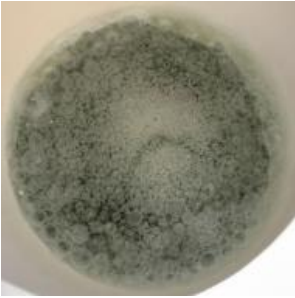
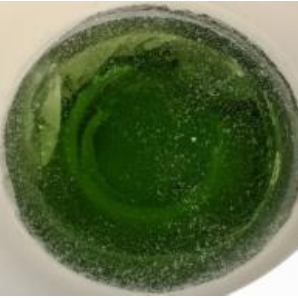
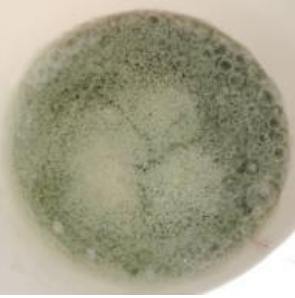
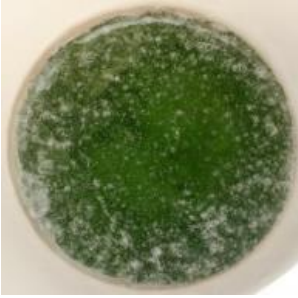
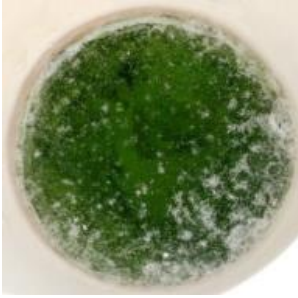


Abbildung 34: Bildung des Doppelcarbonates aus 50 mol-% Soda und 50 mol-% Kalkstein mittels DTA-TG-Messung nachgestellt; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal; 2. Versuch.

10.2 Optimierungsansatz I

Tabelle 30: Batch-Free Time Ergebnisse Al_2O_3 -Träger; 2. Versuch.

Probe	5 Minuten	10 Minuten	15 Minuten
1			
2			

10.3 Hauptversuche

10.3.1 XRF

Tabelle 31: XRF-Ergebnis der Mischungsreihe 60N-40C im Temperaturbereiche von 300 °C - 820 °C.

[Ma.-%]	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	750 °C	800 °C	820 °C
SiO ₂	0.12	0.06	0.07	0.15	0.10	1.58	0.21
CaO	10.18	17.61	15.98	21.19	23.42	25.54	30.58
MgO	0.04	0.13	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	48.95	41.99	43.01	38.90	39.99	36.58	31.41
CO ₂	40.70	40.20	40.90	39.70	36.50	36.30	37.80
Summe	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Tabelle 32: XRF-Ergebnis der Mischungsreihe 50N-50C im Temperaturbereiche von 750 °C - 820 °C.

[Ma.-%]	750 °C	800 °C	820 °C
SiO ₂	1.09	1.64	1.72
Al ₂ O ₃	0.16	0.13	0.00
CaO	23.51	28.25	28.82
MgO	0.30	0.36	0.34
Na ₂ O	35.94	30.52	31.62
CO ₂	39.00	39.10	37.50
Summe	100.00	100.00	100.00

10.3.2 DTA-TG

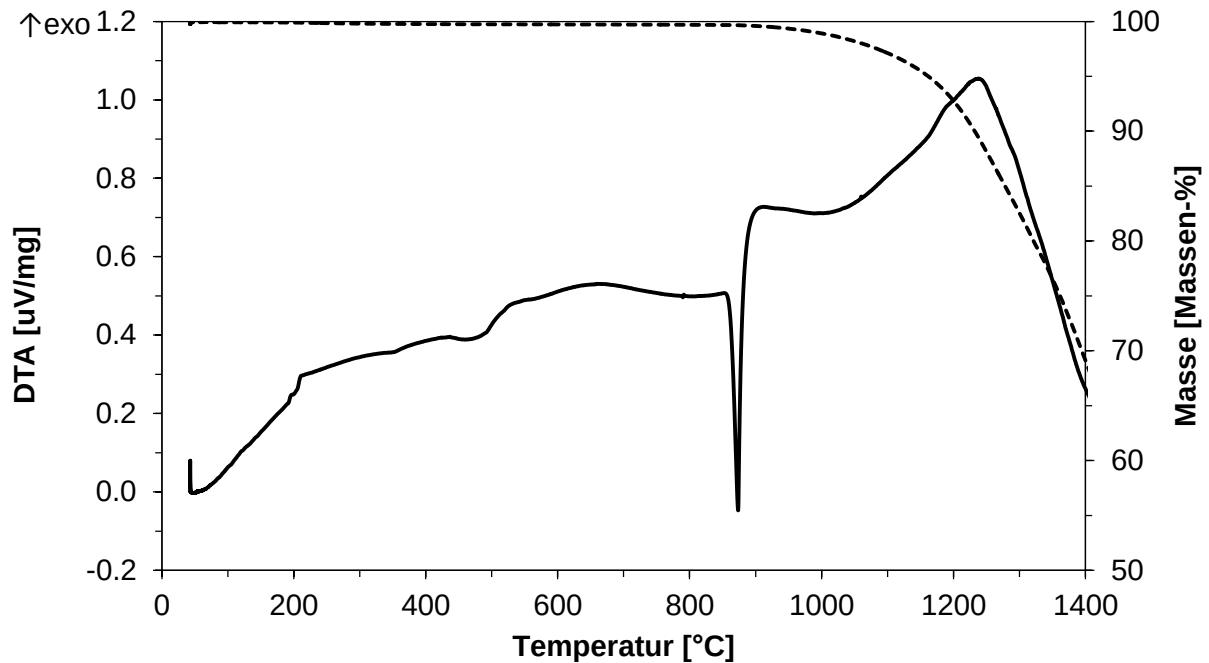


Abbildung 35: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Soda; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.

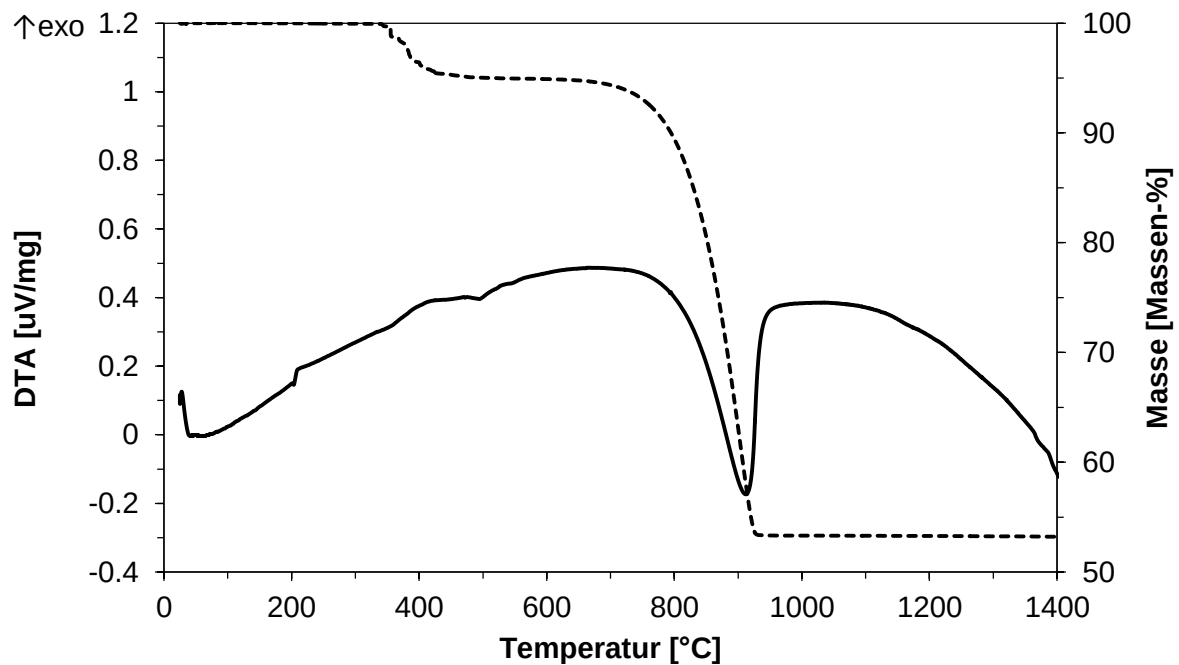


Abbildung 36: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Kalkstein; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.

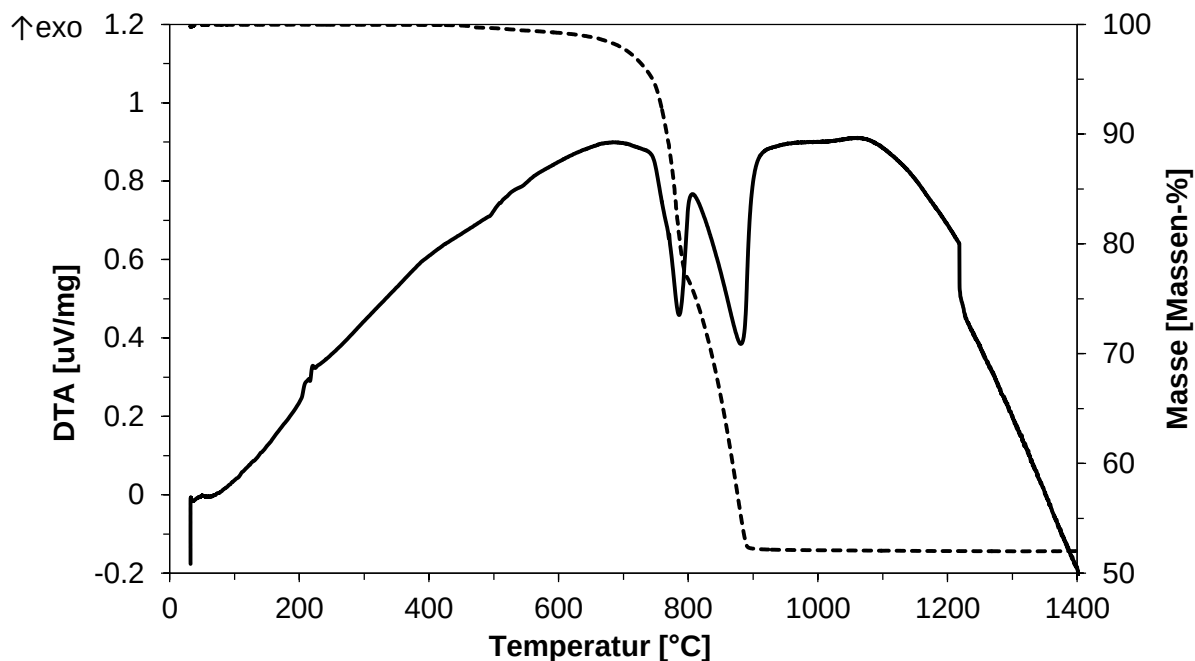


Abbildung 37: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Dolomit; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.

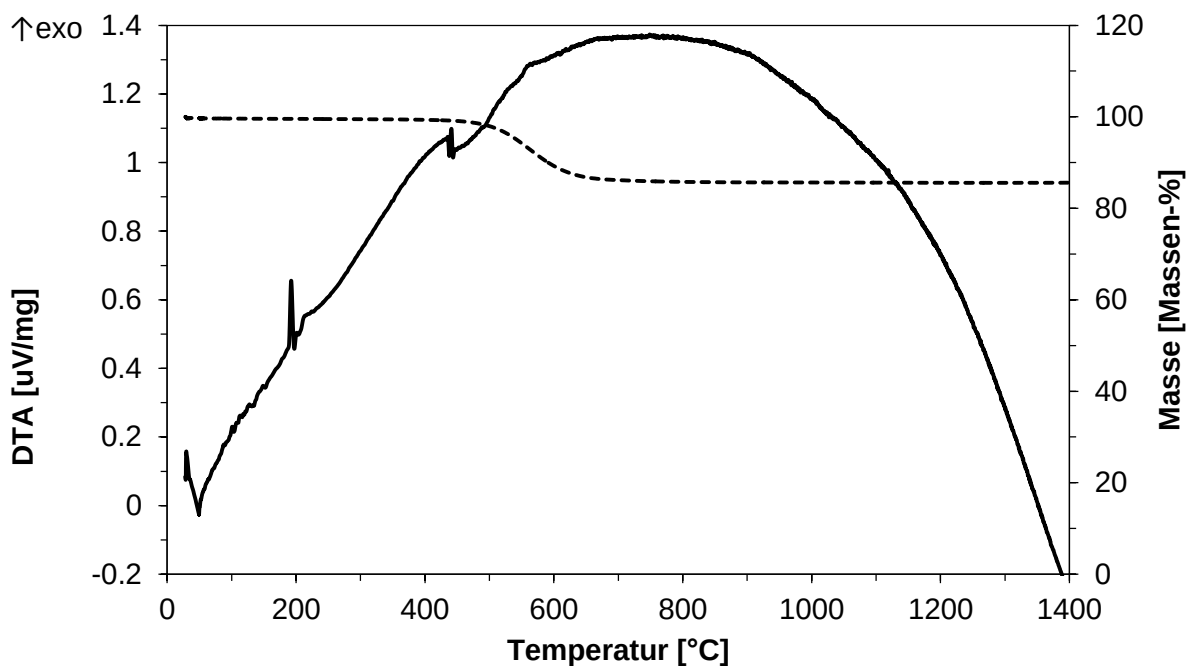


Abbildung 38: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Kaolin; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.

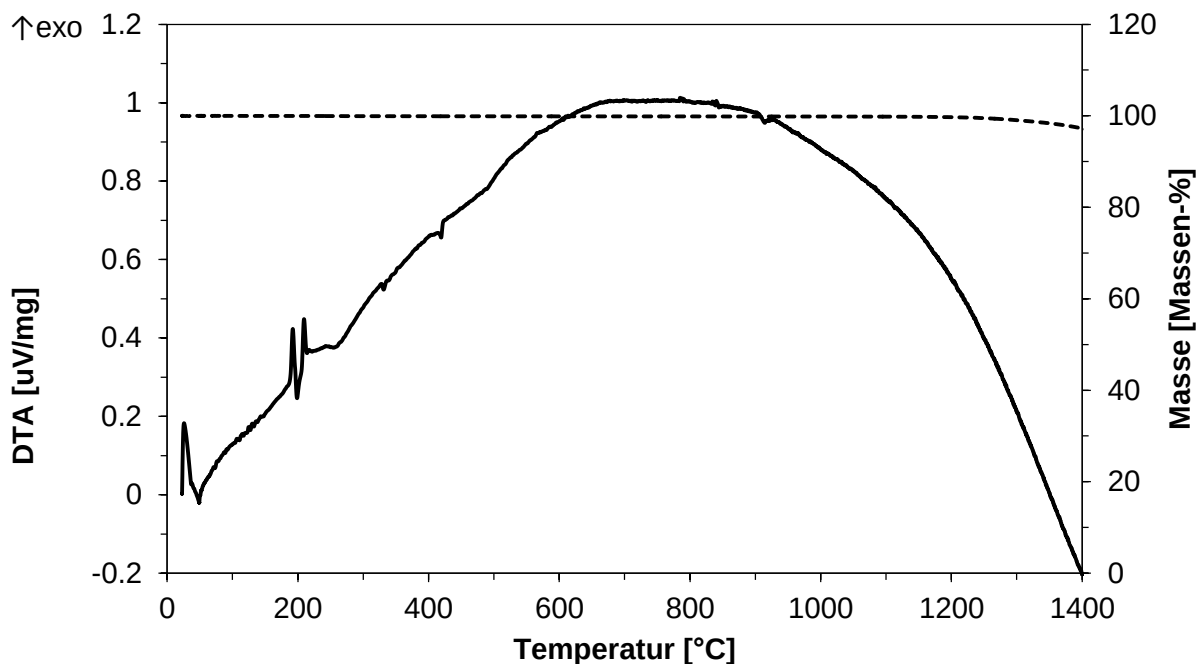


Abbildung 39: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Natriumsulfat; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal.

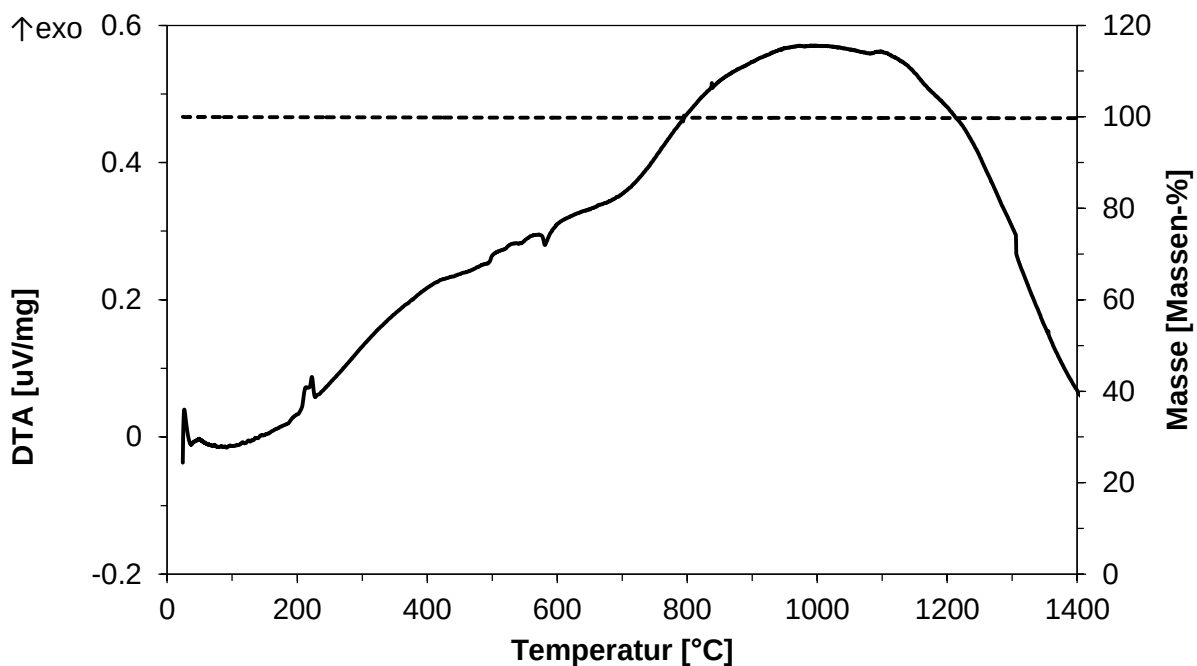


Abbildung 40: Ergebnis der DTA-TG-Messung für den Rohstoff Sand; die durchgezogene Linie entspricht dem DTA-Signal und die gestrichelte Kurve entspricht dem TG-Signal..

10.3.3 TOMMI

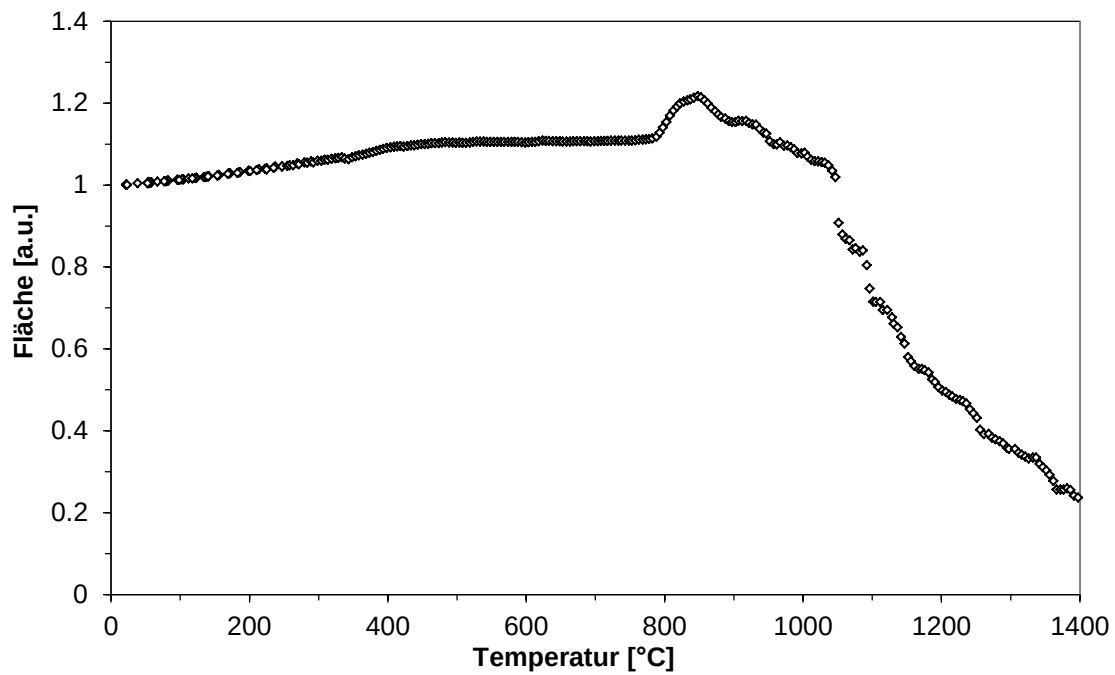


Abbildung 41: Ergebnis der TOMMI-Messung für ein Referenzgemenge; 2. Versuch.

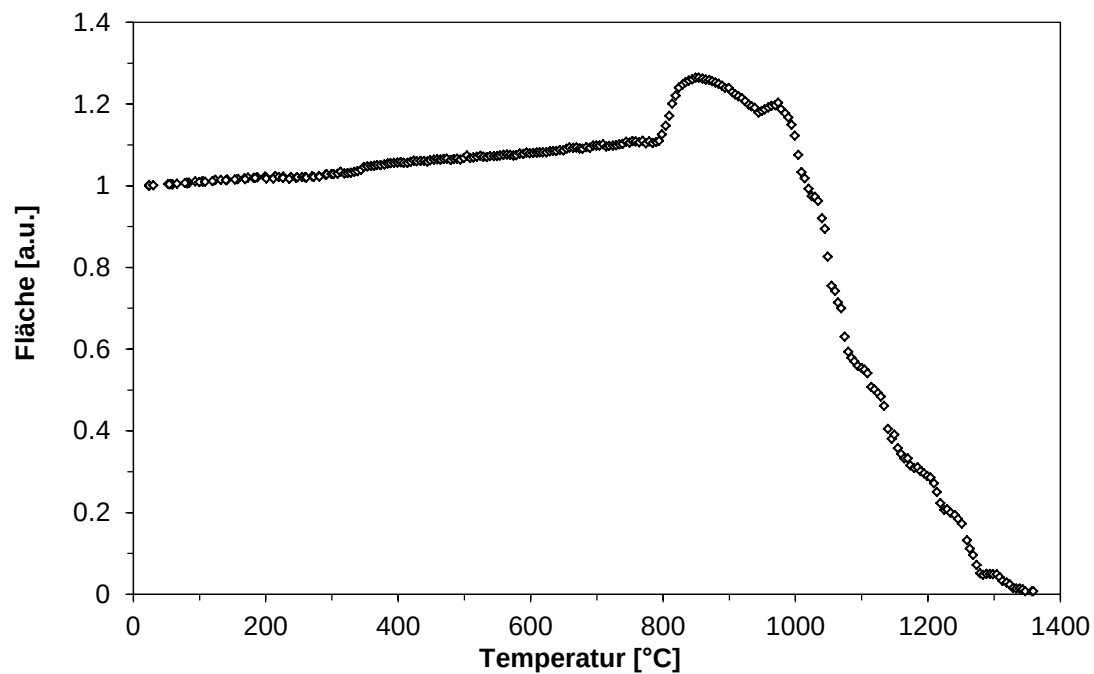
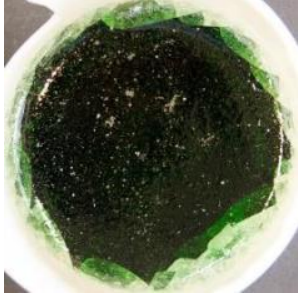
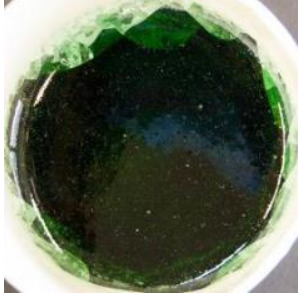
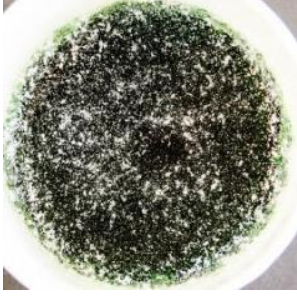
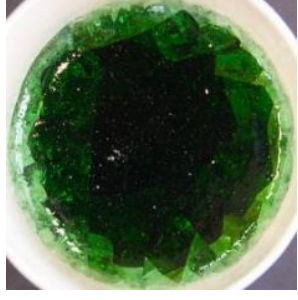
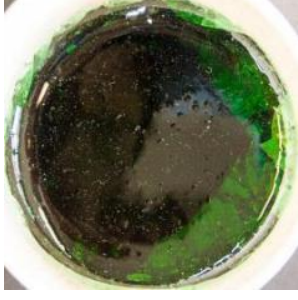


Abbildung 42: Ergebnis der TOMMI-Messung für ein Gemenge mit DC versetzt; 2. Versuch.

10.3.4 Batch-Free Time

Tabelle 33: Ergebnis des BFT-Tests für ein weißes Behälterglas mit DC-MEAN ohne Scherben und 65 % Scherben versetzt für die Verweilzeiten 5 Minuten, 10 Minuten und 20 Minuten; 2. Versuch.

Probe	5 Minuten	10 Minuten	20 Minuten
I.a			
I.b			
II.a			
II.b			

10.3.5 Elektrische Leitfähigkeit

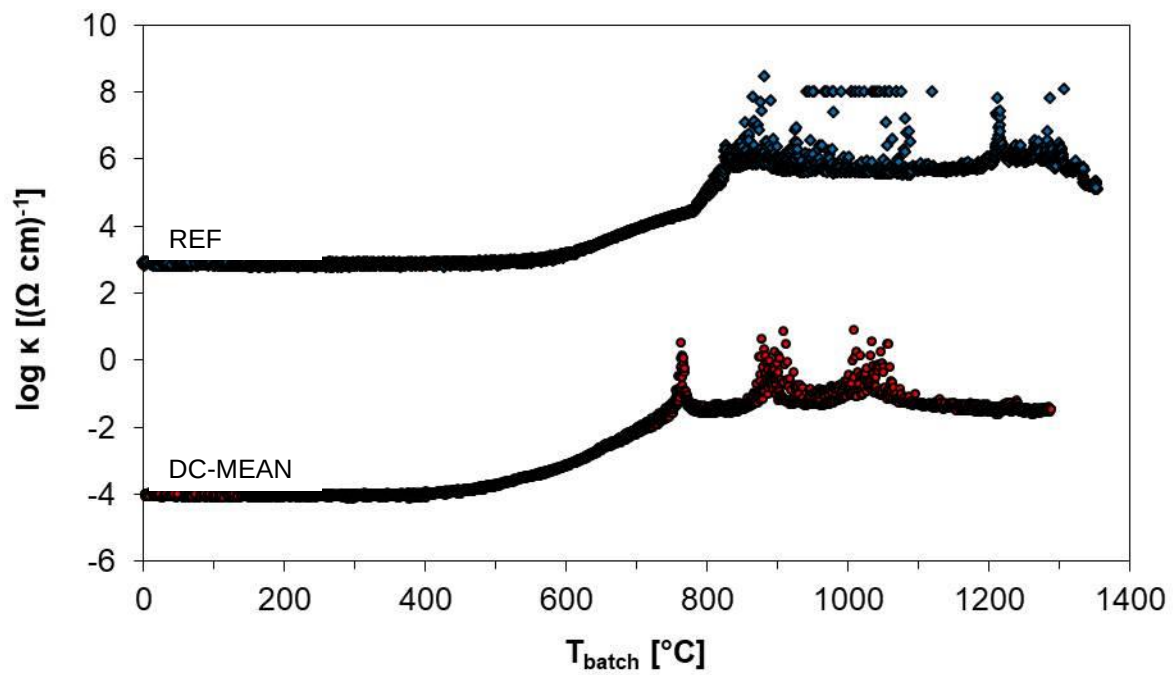


Abbildung 43: Ergebnis der elektrischen Leitfähigkeitsmessung für ein Gemenge mit DC-MEAN und ein Referenzgemenge; 2. Versuch.

10.3.6 10 kg – Test

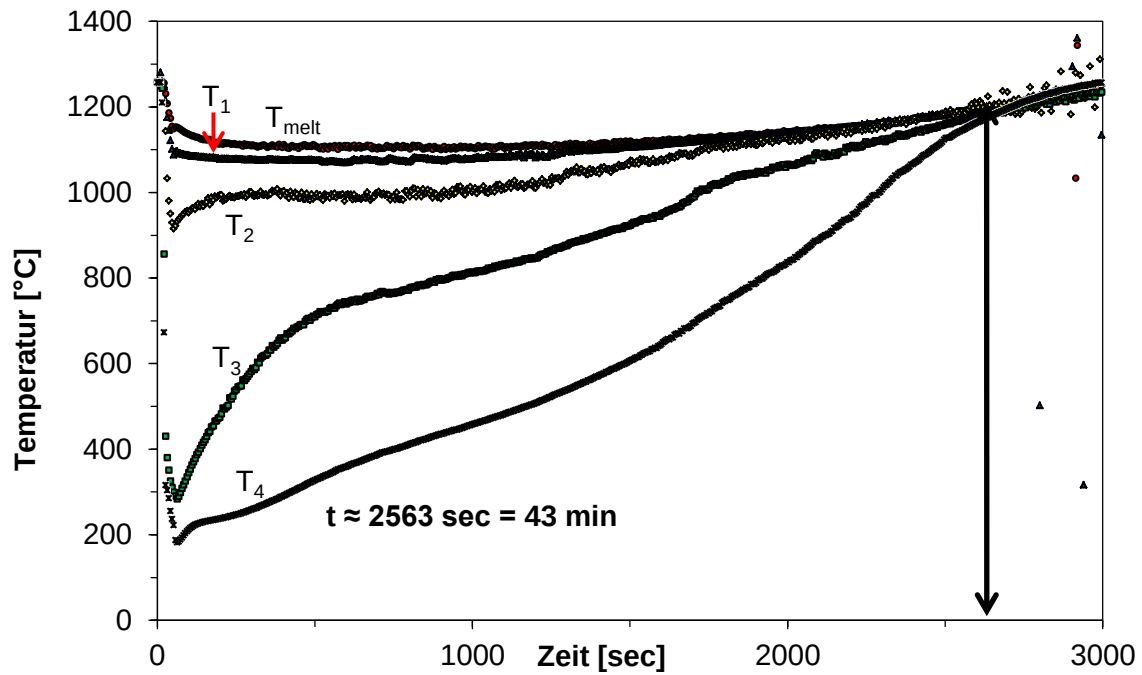


Abbildung 44: Ergebnis 10 kg-Test des Doppelversuches für ein Referenzgemenge.

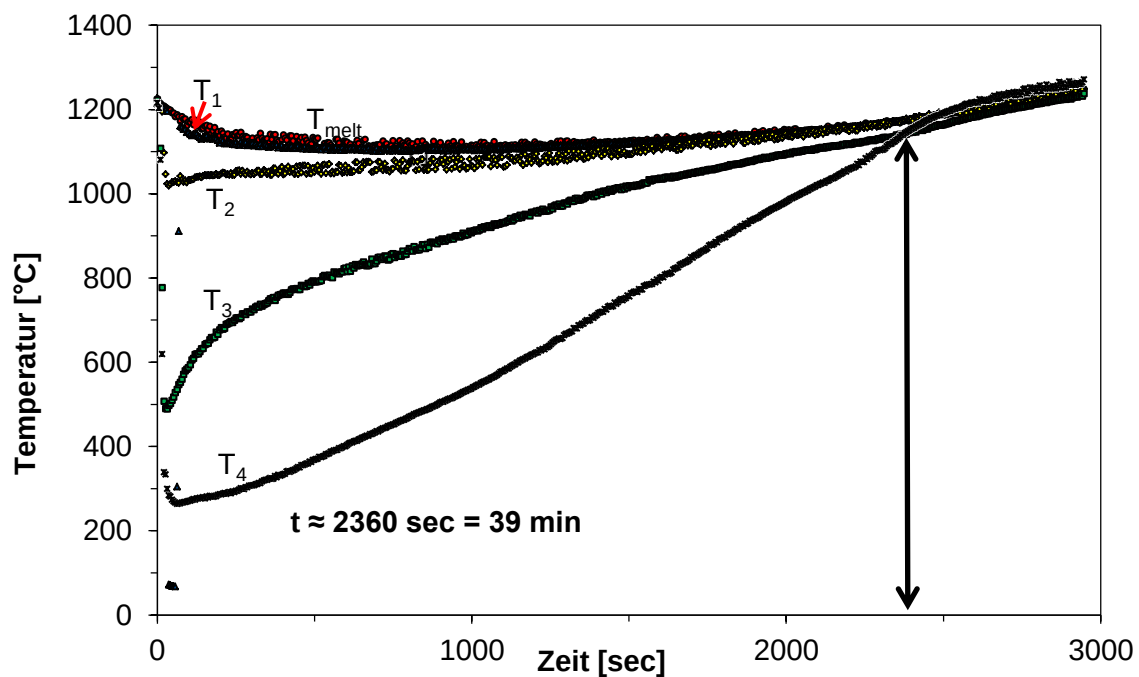


Abbildung 45: Ergebnis 10 kg-Test des Doppelversuches für ein DC-Gemenge.