

M. Schulz*, A. Müller**, B. B. Hamann***

Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar/Germany*

Bauhaus-Universität Weimar/Germany**

Institut für Gefügetechnik e.V./Glaspartner B. Hamann, Ilmenau/Germany***

Glastechnische Verwertungsmöglichkeiten industrieller Nebenprodukte mit hydraulischen Eigenschaften

Zusammenfassung: Im Rahmen des nachfolgenden Beitrages werden in komprimierter Form die Ergebnisse von Versuchen zur kombinierten Ausnutzung der hydraulischen Eigenschaften und des Alkaligehaltes staubförmiger, alkalischer Nebenprodukte der Zementindustrie zur Glasherstellung vorgestellt. Anhand der vorgelegten Ergebnisse lassen sich potentielle Einsatzmöglichkeiten der alkalischen Nebenprodukte insbesondere für Produktbereiche wie

- kompakte technische Glasprodukte,
- Mineralschaum- und Blähprodukte,
- Glasuren,
- Mineralfasern, Glaswollefasern, Stein- und Schlackenwollen,
- weitere silikatische Erzeugnisse und Kompositwerkstoffe

ableiten. Neben den „klassischen“ Schmelzen eignen sich diese alkalischen Stäube zum Recyceln von Abfällen künstlicher oder natürlicher Mineralfasern. Zum Wiedereinführen der fasrigen und staubförmigen Abfälle in den Produktionsprozess können diese Abfälle unter Nutzung der hydraulischen Abbindeigenschaften mit alkalihaltigen Stäuben gemischt, angefeuchtet und zu Formkörpern verarbeitet werden.

Potentials for utilization of industrial byproducts with hydraulic properties in glass-making

Summary: The following article examines in concise form the results of tests for the combined exploitation for the production of glass of the hydraulic properties and alkali content of particulate alkaline byproducts from the cement industry. The results obtained permit the derivation of potential uses of such alkaline byproducts for industrial sectors such as the following, in particular:

- Compact commercial glass products
- Foam and expanded mineral products
- Glazes
- Mineral fibers, glass-wool fibers, rock wool and slag wools
- other silicatic products and composite materials

In addition to the “classical” melting processes, these alkaline particulates are also suitable for the recycling of man-made and natural mineral fiber waste. To permit the return of fibrous and particulate waste to the production cycle, such waste can be blended with alkali-containing particulates, moistened and formed into specific shapes, exploiting its hydraulic setting properties.

Possibilité d'emploi des sous-produits industriels à propriétés hydrauliques pour la fabrication du verre

Résumé: Cet article présente, sous forme comprimée, les résultats d'essais de l'usage combiné des propriétés hydrauliques et de la teneur en alcalis de sous-produits alcalins poudreux de l'industrie du ciment pour la fabrication du verre. Les résultats présentés permettent d'envisager l'emploi potentiel des sous-produits alcalins, notamment pour les types de produits tels que

- produits de verre techniques compacts,
- produits de mousse minérale et expansés,
- émaux,
- fibres minérales, fibres de laine de verre, laines minérales et de laitier,
- autres produits silicatés et composites .

A côté des masses fondues “classiques”, ces poussières alcalines conviennent pour le recyclage de déchets de fibres minérales artificielles ou naturelles. En vue de leur recyclage dans les processus de production, ces déchets fibreux et poudreux peuvent être mélangés aux poussières alcalines, en utilisant leurs propriétés de prise hydraulique, puis humidifiés et moulés en forme.

Posibilidades en el empleo de subproductos industriales con características hidráulicas en la industria del vidrio

Resumen: En el presente artículo se describen en forma de resumen los resultados de ensayos dirigidos al aprovechamiento combinado de las propiedades hidráulicas y del contenido en álcali de subproductos alcalinos en forma de polvo, provenientes de la industria del cemento, en la producción de vidrio. De los resultados presentados, puede afirmarse que existen posibilidades potenciales de aplicación de subproductos alcalinos especialmente en campos como:

- productos de vidrio técnicos compactos
- espumas minerales y productos espumantes
- esmaltes
- fibras minerales, fibras de lana de vidrio, lanas minerales y de escoria
- otros productos de silicato y composites

Estos polvos alcalinos son adecuados, junto a la “clásica” fusión, para el reciclado de residuos de fibras minerales artificiales o naturales. Para la reutilización de los residuos en forma de fibras o polvo en el proceso de producción pueden mezclarse, gracias a las propiedades hidráulicas de ligado, con polvos con contenido en álcali, humedecerse y ser procesados en cuerpos con forma.

1 Einleitung

1.1 Alkalische Nebenprodukte

Die Herstellung von hydraulischen Bindemitteln, z. B. Zement, erfordert aus reaktionskinetischen, ebenso wie aus technologischen Gründen, die Aufbereitung fast aller im Prozess eingesetzten Rohstoffe, Brennstoffe und Zwischenprodukte bis zu einem definierten feindispersen Zustand. Das hat zur Folge, dass in den für den Herstellungsprozess eingesetzten Aggregaten wie Trockner, Mühlen, Vorwärmern, Öfen, Kühlern und Transporteinrichtungen Staubaufwirbelungen unvermeidlich sind. Auf diese Weise fallen staubhaltige Abgas- und Abluftströme an, die je nach Verfahren und Betriebsweise 6 000 m³ bis 14 000 m³ je t Zement mit Staubgehalten zwischen 0,7 und 800 g/m³ betragen [1]. Bezogen auf 1 t Zement beläuft sich der Staubanfall auf 10–25 %. Die Abtrennung der Stäube aus den Gas- und Luftströmen ist technologisch immer weiter verbessert worden, so dass heute keine nennenswerten Staubemissionen von Zementwerken ausgehen.

Die Stäube werden je nach technologischen und chemischen Voraussetzungen in die Produktion zurückgeführt. Ein Teil dieser Stäube wird jedoch mit dem Ziel der Reduzierung bestimmter chemischer Bestandteile (z. B. Alkalien, Chloride, Fluoride) gezielt durch einen Bypass aus dem Produktionsprozess ausgeschleust, bzw. können aufgrund der chemischen Zusammensetzung dem Produktionsprozess nicht wieder zugeführt werden. Solche Stäube werden in Größenordnungen von bis zu 2 % der eingesetzten Rohstoffe entnommen, um einen hochwertigen Zement herzustellen. Sie enthalten üblicherweise Na₂O-Äquivalente größer 2,0 M.-% und weisen hydraulische Eigenschaften auf. Die chemische Zusammensetzung in **Tabelle 1** zeigt, dass sich von den Nebenbestandteilen der Stäube besonders der K₂O-Gehalt, aber auch der SO₃²⁻ und Cl⁻ Gehalt deutlich von den entsprechenden Gehalten eines Zementes abheben.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind diese Stäube ohne Aufbereitung nur eingeschränkt verwendbar. Neben dem Einsatz als Verfüllmaterial im Bergbau existieren bislang nur wenige, befriedigende, großtechnische Verwertungsmöglichkeiten. Ver-

1 Introduction

1.1 Alkaline byproducts

For reaction-kinetic and technological reasons, the production of hydraulically setting products, such as cement, for example, necessitates the preparation of practically all the raw materials, fuels and intermediates used in the process until they are in a defined and finely dispersed state. The consequence is the unavoidable production of airborne dust in the various items of equipment used for the production process, such as dryers, crushers, preheaters, kilns, coolers and handling systems. The subsequent result is the production of particulates-containing waste-gas and waste-air flows which may amount to 6 000 to 14 000 m³ per t of cement, depending on process and operating practice, with dust contents of between 0.7 and 800 g/m³ [1]. Dust production per 1 t of cement may amount to 10 to 25 %. The technology for removal of particulates from gas and air flows has been continually improved, with the result that cement plants nowadays no longer emit significant quantities of particulates.

Wherever possible, such particulates are returned to the production process, depending on the technological and chemical preconditions. A portion is removed from the production process by means of a bypass with the aim of reducing certain chemical constituents (e. g. alkalis, chlorides and fluorides), or cannot be returned to the production cycle as a result of its chemical composition. Such particulates are removed from the production process at orders of magnitude of up to 2 % of the overall raw material input, in order to permit production of a high-quality cement. They normally contain Na₂O equivalents of greater than 2.0 wt% and possess hydraulic properties. The chemical composition shown in **Table 1** indicates that, of the subsidiary constituents of these dusts, K₂O content, and also SO₃²⁻ and Cl⁻ contents, are significantly greater than the corresponding contents in a cement.

Without further processing, such particulates are at present utilizable only to a limited extent. Apart from use as “stowing” (cavity filling) material in mining, only a few satisfactory commercial-scale potential uses have existed up to now. The

suchsweise wurden bisher Einsatzmöglichkeiten dieser Stäube erprobt, z. B.:

- als Verfüll- und Stabilisierungsmaterial für Gräben und untertägige Hohlräume,
- zur Einstellung des Boden-pH-Wertes bei der Rekultivierung oder
- als Düngemittelsubstitut.

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung des Staubs als alkalischer Anreger für latent hydraulische Stoffe. Trotz umfangreicher Forschungen auf diesem Sektor, stellvertretend soll an dieser Stelle auf die Literaturstellen [2,3,4] verwiesen werden, konnte sich dieser Verwertungsweg bisher nicht durchsetzen.

1.2 Glastechnische Verwertung

Im Unterschied zur Zementherstellung, wo das Vorhandensein von Alkalien in bestimmten Konzentrationen zu Einsatzbeschränkungen führt, sind die Alkalien bei der Glasherstellung unverzichtbar, weil sie die Funktion von Flussmitteln ausüben. Die Überschüsse an alkalihaltigen Stäuben der Zementindustrie einerseits und der Bedarf an alkalihaltigen Komponenten bei der Glasherstellung andererseits legten den Gedanken nahe, die Stäube in diesem Sektor einzusetzen. Das bietet sich besonders dort an, wo feinkörnige Gemenge vor dem Einschmelzen agglomeriert werden müssen. Hier könnten die Stäube nicht nur als Alkaliquelle, sondern gleichzeitig als Bindemittel eingesetzt werden. Zusätzlich bestünde die Möglichkeit, durch den Einsatz dieser branchenfremden Nebenprodukte die Rohstoffkosten zu reduzieren.

Basis aller Gläser sind Oxidverbindungen, welche Netzwerkstrukturen bilden. Dabei wird unterschieden zwischen Netzwerkbildnern wie SiO₂, B₂O₃, Netzwerkwandlern wie Na₂O, K₂O, CaO, MgO und Zwischenoxiden wie Al₂O₃. Letztere können je nach Glaszusammensetzung die Funktion von Netzwerkbildnern oder -wandlern übernehmen. Im Interesse einer gezielten, reproduzierbaren Einstellung der Anteile der benötigten Oxide im Gemenge werden bei der Glasherstellung in der Regel Rohstoffe verwendet, die nur eine oder zwei chemische Verbindungen in das Glas eintragen. Typische Beispiele hierfür sind Sande als SiO₂-Träger, Dolomit als Träger für CaO und MgO sowie Natrium- und Kaliumkarbonat als Alkaliträger. Mehrkomponentenrohstoffe sind in ihrer Anwendbarkeit dahingehend eingeschränkt, dass sie die aus der oxidischen Zusammensetzung des Glases vorgegebenen Verhältnisse im Rohstoff kaum von vornherein einhalten. Meist wird nur ein Oxid vollständig eingebracht. Die anderen Oxide müssen ergänzt

Tabelle 1 Gegenüberstellung der Zusammensetzung von Zement und alkalischen Nebenprodukten in M.-%

Table 1 Comparative assessment of the composition of the cement and alkali byproducts in wt%

	CEM I 32,5 R CEM I 32.5 R	Ofenstaub A Kiln dust A	Ofenstaub B Kiln dust B	Zyklonstaub Cyclone dust	EGR-Staub EGC dust
SiO ₂	20.3	11.3	7.9	14.0	10.7
Al ₂ O ₃	5.5	4.0	2.7	4.1	4.8
Fe ₂ O ₃	1.9	1.7	1.2	2.0	2.1
CaO	62.5	39.3	19.7	56.6	32.3
MgO	1.5	1.3	1.0	0.8	1.4
K ₂ O	1.1	10.3	23.8	6.9	14.1
Na ₂ O	0.2	0.6	1.3	0.2	0.4
SO ₃	3.3	4.9	19.0	n. b.	n. b.
Cl	<0.1	4.4	3.9	2.5	3.9

following theoretical applications for these particulates have, for example, been experimentally tried up to the present time:

- Filling and stabilization material for excavations and underground cavities
- Adjustment of soil pH for the purpose of recultivation
- Fertilizer substitute

A further possible concept is the use of this dust as an alkaline accelerator for latently hydraulic substances. Despite extensive research activities in this field, this exploitation route has not up to now become established; attention is drawn at this point to references [2,3,4].

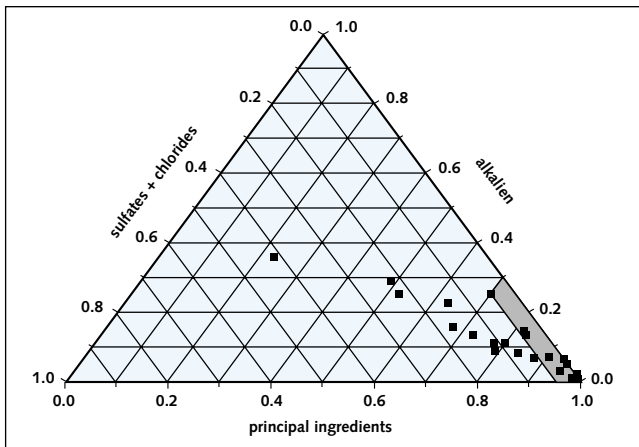
1.2 Utilization in glass-making

Unlike cement production, in which the presence of alkalis in certain concentrations results in restrictions on use, alkalis are indispensable in glass production, since they act as fluxes. In view of the surplus of alkali-containing particulates in the cement industry, on the one hand, and the need for alkali-containing components in production of glass, on the other, it was an obvious step to utilize these particulates in this sector. This would be particularly appropriate in cases in which fine batches need to be agglomerated prior to melting. In such applications, the dust can serve not only as an alkali source, but also as a binder. The use of such byproducts from another industry could also make it possible to reduce raw-materials costs.

Tabelle 2 Anforderungen an die Ausgangsmaterialien bei Glasschmelzen aus Multikomponentenrohstoffen

Table 2 Requirements for starting materials for melts consisting of multi-component raw materials

SiO ₂	- möglichst hohe Werte/ <i>Highest possible values</i> - Anteil nicht primär zu berücksichtigen, da unproblematisch zu korrigieren/ <i>Amount does not require primary consideration, since it can be corrected without difficulty</i>
Al ₂ O ₃	- ähnliche Situation wie beim SiO ₂ <i>Situation similar to that for SiO₂</i>
MgO	< 10 M.-%, Summe MgO + CaO < 20 M.-% <i>10 wt%, total MgO + CaO < 20 wt%</i> - Mischung aus beiden Oxiden positiv für den Herstellungsprozess <i>Mixture of the two oxides advantageous for the production process</i>
CaO	< 20 M.-%/20 wt% - höhere Werte reduzieren die Mengen an potentiell einsetzbaren Substitutionsmaterialien/ <i>Higher figures reduce the amounts of substitute materials potentially usable</i>
Fe ₂ O ₃	< 1 M.-%, Gehalt möglichst gering/ <i>1 wt%, content as low as possible</i> - Oxid bestimmt Glasfarbe/ <i>Oxide determines colour of glass</i>
Na ₂ O	< 10 M.-%/10 wt% - verdampft teilweise/vollständig während des Herstellungsprozesses insbesondere bei Anwesenheit von Chloriden/ <i>Evaporates partially or completely during the production process, particularly if chlorides are present</i>
K ₂ O	< 20 M.-%/20 wt% - verdampft teilweise/vollständig während des Herstellungsprozesses insbesondere bei Anwesenheit von Chloriden/ <i>Evaporates partially or completely during the production process, particularly if chlorides are present</i>
F	< 0,5 M.-%/0.5 wt% - führt zu niedrigerer Oberflächenspannung und guter Entgasung der Schmelze, höhere Gehalte auf Grund der Bildung von HF kritisch/ <i>Causes lower surface tension and good melt degassing, higher contents critical, due to generation of HF</i>
Cl	- verdampft und setzt erhebliche Gasmengen frei/ <i>Evaporates, liberating considerable quantities of gas</i>
SO ₃	< 2 M.-%/2 wt% - kritische Mengen führen zur Gallebildung/ <i>Critical amounts cause galling</i> - erfordert Abgasbehandlung/ <i>Necessitates waste-gas treatment</i>



1 Zusammensetzung der Versuchsmaterialien im Dreistoffdiagramm (Angaben in Massenanteile)

1 Ternary system diagram showing the composition of the test materials (figures in parts by mass)

werden, was zu höherem Aufwand bei der Gemengeherstellung führt. Mehrkomponentenrohstoffe werden deshalb meist nur dann eingesetzt, wenn durch den Einsatz von branchenfremden Nebenprodukten Kostenreduzierungen auf der Rohstoffseite möglich sind oder die Einschmelzbarkeit verbessert wird.

Echte Multikomponentensysteme, wie sie alkalische Nebenprodukte darstellen, werden in der Glasindustrie bisher nur in Form von Glasscherben eingesetzt. Das heißt, zu einem Rohstoff-Gemenge werden Glasscherben gleicher Zusammensetzung zugemischt und als „Gemenge-Scherben-Gemisch“ zu Glas geschmolzen. Für hitzebeständiges Borosilikatglas kann der Anteil an zugesetzten Scherben beispielsweise bis zu 65 M.-% betragen, in der Behälterglasindustrie sind 80 M.-% und mehr üblich. In diesem Fall handelt es sich um Scherben, die der beabsichtigten Glaszusammensetzung entsprechen. Die Verwendung von Scherben als reine Rohstoffträger, d. h. Fremdscherben mit anderer Zusammensetzung als die beabsichtigte Glaszusammensetzung, ist vielfach Gegenstand von Forschungsvorhaben [5]. Dabei hat sich gezeigt, dass Multikomponentensysteme als Ausgangsmaterialien für Glasschmelzen besondere Anforderungen stellen. Die nachfolgende Übersicht (Tabelle 2) fasst diese Anforderungen zusammen. Bei der anschließend beschriebenen Gemengeherstellung wurden diese Anforderungen berücksichtigt.

2 Versuchsbeschreibung

2.1 Versuchsmaterialien

Zur Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten alkalischer Nebenprodukte der Zementindustrie zur Erzeugung glasiger Werkstoffe und Produkte wurden potentielle Materialproben aus verschiedenen Produktionsstandorten analysiert (Bild 1) sowie die Dichte (Bild 2) und die spezifische Oberfläche (Bild 3) bestimmt.

In Bild 1 ist die chemische Zusammensetzung der untersuchten Nebenprodukte im Dreistoffsystem aus Hauptbestandteilen (Summe der Oxide SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3), Alkalien (Summe Natrium- und Kaliumoxid) und Nebenbestandteilen (Summe Chlorid und Sulfat) dargestellt. Daraus geht hervor, dass die chemische Zusammensetzung der alkalischen Nebenprodukte

Oxide compounds which generate network structures are the basis of all glasses. It is necessary to differentiate between network formers, such as SiO_2 , B_2O_3 , network modifiers, such as Na_2O , K_2O , CaO , MgO , and intermediate oxides, such as Al_2O_3 . The latter are capable of functioning as network formers or network modifiers, depending on glass composition. In order to achieve systematic and repeatable adjustment of the proportions of the necessary oxides in the batch, raw materials which import only one or two chemical compounds into the glass are generally used in glass production. Typical examples of this are sands, as sources of SiO_2 , dolomite as a source of CaO and MgO , and sodium carbonate and potassium carbonate, as alkali sources. The utilizability of multi-component raw materials is restricted in so far as they are from the inception scarcely capable of maintaining the ratios in the raw material dictated by the oxide composition of the glass. Only one oxide is generally used in pure form. The other oxides need augmentation, resulting in greater costs and complexity in preparation of the batch. Multi-component raw materials are therefore generally only used in cases in which the use of byproducts from other industries permits cost reductions on the raw-materials side, or where melting characteristics would be improved.

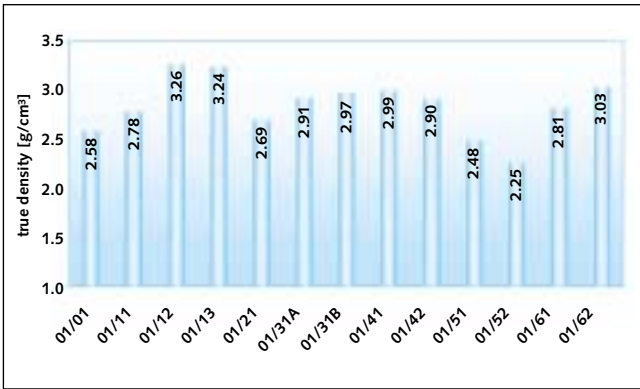
Genuine multi-component systems, such as alkaline byproducts, have up to now been used in the glass industry only in the form of cullet. This means that cullet of the same composition is added to a raw-material batch and melted to glass in the form of a “batch/cullet mix”. In the case of heat-resistant borosilicate glass, the amount of cullet added may, for example, be up to 65 wt%, while 80 wt% or more is customary in the container-glass industry. In this case, the cullet used conforms with the intended composition of the product glass. The use of cullet purely as a source of raw materials, i. e., imported cullet of a composition different to that of the intended product glass, has been the subject of many research projects [5]. These demonstrated that multi-component systems for use as the starting materials for glass melts make special demands. The following overview (Table 2) summarizes these requirements. These requirements were taken into account in the batch preparation subsequently described.

2 The tests

2.1 Test materials

Samples of potential materials from various production locations were analyzed (Fig. 1) and their density (Fig. 2) and specific surface area (Fig. 3) determined, in order to permit assessment of the potentials for use of alkaline cement-industry byproducts for the production of vitreous materials and products.

Figure 1 shows the chemical composition of byproducts studied in the ternary system consisting of principal constituents (total of the oxides SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3), alkalis (total of sodium oxide and potassium oxide) and subsidiary constituents (total of chloride and sulfate). It is apparent from this that the chemical composition of the alkaline byproducts varies greatly. The area of the diagram with a gray background takes account of the requirements made on multi-component system starting materials for glass melts discussed in Section 2.2, Table 2. Byproducts from this section were selected primarily for further



2 Reindichten ausgewählter Versuchsstäube verschiedener Produktionsstandorte
 2 The true densities of selected test particulates from various production locations

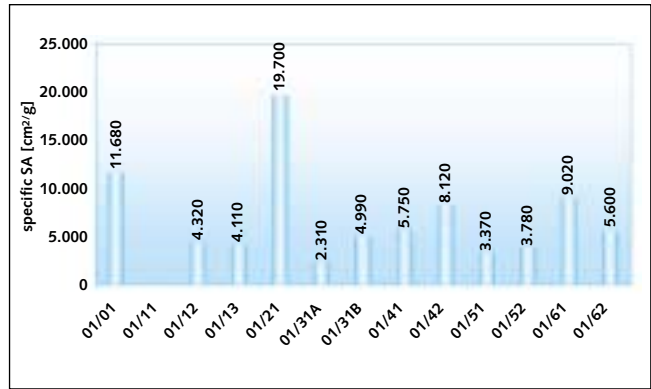
stark variiert. Der grau hinterlegte Bereich des Diagramms berücksichtigt die in Abschnitt 2.2, Tabelle 2 beschriebenen Anforderungen an die Ausgangsmaterialien für Glasschmelzen aus Multikomponentensystemen. Für die weiteren glastechnischen Versuche wurden primär Nebenprodukte aus diesem Bereich ausgewählt. Die Reindichten (Bild 2) liegen in der überwiegenden Anzahl unter 3,0 g/cm³, sind also geringer als die von Zement. Bei den spezifischen Oberflächen (Bild 3) treten sowohl deutliche Überschreitungen als auch Unterschreitungen des für Portlandzemente typischen Bereichs auf.

Für die Beurteilung der technologischen Schwankungsbreite wurde in **Tabelle 3** stellvertretend für einen Produktionsstandort die chemische Zusammensetzung über den Produktionszeitraum eines Kalendermonats ausgewertet. Insbesondere die vergleichsweise starken Schwankungen des Gehalts an Cl⁻ und K₂O erfordern bei der großtechnischen Umsetzung eine fortwährende Eingangüberwachung, ggf. Homogenisierung sowie angepasste Mengerechnung. Ebenfalls zu berücksichtigen sind die saisonbedingten Umstellungen der Sekundär-brennstoffe, welche durchaus über 50 % des erforderlichen Brennstoffbedarfs abdecken können. Das Eingangsmaterial für die technischen Schmelzversuche wurde anhand der chemischen Zusammensetzung und unter Berücksichtigung der produktionstechnischen Schwankungsbreite ausgewählt.

2.2 Gemengeabstimmung

Beim Einsatz alkalischer Nebenprodukte, die keine Gemenge-rohstoffe im Sinne der Glasherstellung darstellen, müssen zur Einstellung einer definierten chemischen Zusammensetzung des Gemenges Korrekturen durch den Zusatz ausgewählter Rohstoffe vorgenommen werden. Bei den hier vorgestellten Versuchen wurden u.a. SiO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, MgCO₃, BaCO₃, Na₂B₄O₇ • 5H₂O und Al(OH)₃ als Korrekturstoffe eingesetzt. Um ein möglichst großes Spektrum an alkalischen Stäuben hinsichtlich der Eignung für die Glasschmelze zu beurteilen, wurden Vorgabebereiche für die Glaszusammensetzung definiert. Dabei wurden die Oxide entsprechend ihrer Funktion im Glas zu Oxidgruppen zusammengefasst:

- 1. Gruppe der Netzwerkbildner
 = Summe SiO₂ + B₂O₃ + Al₂O₃ 71,5 ± 1,0 Mol.-%
- 2. Gruppe der Netzwerkwandler
 2.1 Gruppe der Alkalioxide
 = Summe Na₂O + K₂O 15,0 ± 1,5 Mol.-%



3 Spezifische Oberflächen ausgewählter Versuchsstäube verschiedener Produktionsstandorte
 3 The specific surface areas of selected test particulates from various production locations

glass-making tests. The majority of true densities (Fig.2) are below 3.0 g/cm³, i. e., lower than that of cement. In the case of specific surface areas (Fig. 3), the range typical of Portland cements is both significantly exceeded and significantly undercut.

Chemical composition across a production period of one calendar month has been evaluated in **Table 3** by way of representation of a production location, in order to permit assessment of the range of technological fluctuation. The comparatively great fluctuations in Cl⁻ and K₂O contents, in particular, necessitate continuous incoming-product monitoring for the purpose of commercial-scale utilization, as well, possibly, as homogenization and modified batch calculation. Seasonal changes in secondary fuels, which could certainly be capable of supplying more than 50 % of the fuel requirement, must also be taken into account. The starting material for the technical melting tests performed was selected on the basis of chemical composition and production-related fluctuation range.

2.2 Batch correction

Corrections achieved via the addition of selected raw materials must be made in order to attain a defined chemical batch composition if alkaline byproducts which are not standard batch raw materials in the general glass-making sense are to be used. In the tests examined here, SiO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, MgCO₃, BaCO₃, Na₂B₄O₇ • 5H₂O and Al(OH)₃, inter alia, were used as

Tabelle 3 Produktionstechnische Schwankungsbreite am Beispiel eines Produktionsstandortes in M.-%

Table 3 Production-related fluctuation width, using the example of one production location, in wt%

	Mittelwert Average	Minimalwert Minimum	Maximalwert Maximum	Stand.-Abw. Stand. dev.
SiO ₂	10.4	8.6	12.0	0.8
Al ₂ O ₃	2.8	1.9	3.6	0.4
Fe ₂ O ₃	2.0	1.7	2.3	0.1
CaO	38.6	29.3	50.1	4.9
MgO	1.4	1.0	2.0	0.2
SO ₃	9.0	6.7	12.6	1.5
K ₂ O	17.8	12.6	25.1	2.8
Na ₂ O	0.9	0.6	1.1	0.1
Cl	13.8	5.8	20.1	3.1



4 Feinpulveriges, homogenisiertes Glasgemenge
4 Fine-particled, homogenized glass-making batch

2.2 Gruppe der Erdalkalioxide

= Summe MgO + CaO + BaO 12,0 ± 1,5 Mol.-%

2.3 Gruppe sonstiger Oxide

= Summe Cl⁻ + SO₃ + Fe₂O₃ ca. 2,0 Mol.-%

Diese Zielzusammensetzung gestattet die Schmelze eines weichen Borosilikatglases mit niedriger Verarbeitungstemperatur und relativ breitem Verarbeitungsbereich. Dadurch sind Formgebungstechnologien wie Gießen, Pressen, Blasen und die Herstellung von Glasfasern möglich.

3 Versuchsergebnisse

Die Experimente zur Glasherstellung unter Verwendung alkalischer Stäube gliederten sich in die Gemengeherstellung, die Granulation des Gemenges, die eigentlichen Schmelzversuche und die anschließende Formgebung. Nach einer Vorschmelze wurden 4 Versuchsschmelzen durchgeführt, die zwischen 6,7 und 13,4% alkalischen Staub enthielten. Die sich anschließende Formgebung des erschmolzenen Glases erfolgte durch Gießen, Pressen oder Blasen.

3.1 Granulierungsversuche

Als Granulieren wird die Agglomeration von pulvrigem Fein- gut zu grobkörnigen bis kleinstückigen Stoffportionen, den Agglomeraten oder Granalien, bezeichnet. Durch die Agglomeration werden nachteilige Eigenschaften feiner Stoffe, wie z. B. Stauben, unkontrolliertes Zusammenkleben etc. vermieden. Bei der Glasschmelze ist diese Agglomeration der Gemenge von Vorteil, da u. a. Verstaubungsverluste beim Einlegen des Gemenges vermieden werden und gleichzeitig bessere Transport- und Dosiereigenschaften für die Gemenge erzielt werden können.

Die Komponenten der Versuchsgemenge wurden nach dem Abwiegen in einem Chargenmischer zunächst homogenisiert (Bild 4), um eine gute Durchmischung der Komponenten auch bei extremen Differenzen im Mengenverhältnis zu erreichen. Anschließend wurden die Mischungen auf einem Granulierteller zu Granalien verarbeitet (Bild 5). Die Dosierung der Versuchsgemenge erfolgte manuell. Das erforderliche Wasser wurde mittels Druckluftpistole aufgesprüht.

Während der Granulierungsversuche zeigte sich, dass bereits kleine Veränderungen der Wasserzugabemenge zu Schwankungen in



5 Laborgranulierteller mit einem Durchmesser von 0,5 m
5 Laboratory dish granulator, diameter 0.5 m

the “correction substances”. Specification ranges for glass composition were defined, in order to permit the assessment of the suitability for glass-making of the largest possible selection of alkaline particulates. The oxides were grouped on the basis of their function in the glass for this purpose:

1. Network-former group
= Total SiO₂ + B₂O₃ + Al₂O₃ 71.5 ± 1.0 mole %
2. Network-modifier group
 - 2.1 Alkali-oxides group
= Total Na₂O + K₂O 15.0 ± 1.5 mole %
 - 2.2 Alkaline-earth oxides
= Total MgO + CaO + BaO 12.0 ± 1.5 mole %
 - 2.3 Other oxides
= Total Cl⁻ + SO₃ + Fe₂O₃ approx. 2.0 mole %

This target composition permits the melting of a soft borosilicate glass with a low working temperature and a relatively wide working range. Shaping technologies such as casting, pressing, blowing and the production of glass fibers are therefore possible.

3 Test results

The experiments into production of glass using alkaline particulates were subdivided into preparation of batch, batch granulation, the actual melting tests, and subsequent shaping. Following a preliminary melt, four test melts containing between 6.7 and 13.4% alkaline dust were performed. Subsequent shaping of the molten glass was accomplished by means of casting, pressing or blowing.

3.1 Granulation tests

The agglomeration of powdery fines to produce coarse-grained to small lumpy portions of material, known as agglomerates or granules, is referred to as granulation. Such agglomeration avoids the disadvantages of fine materials, such as dust production, uncontrolled coagulation, etc. Agglomeration of the batch is advantageous for glass melting since, inter alia, airborne dust losses at charging of the batch are avoided and, simultaneously, the batch has better handling and portioning properties.

After weighing-in, the components of the test batch were firstly homogenized (Fig. 4), in order to achieve thorough mixing of the components even in case of extreme differences in the proportions. The resultant mixtures were then granulated on a dish



6 Granalien definierter Zielgröße
6 Granules of a defined target size

der Granaliengröße führen können, die sich aber durch die Drehzahl und den Neigungswinkel des Tellers korrigieren lassen. Bei der Wahl der erforderlichen Drehzahl und des Neigungswinkels des Granuliertellers konnte auf Erfahrungen früherer Versuche zurückgegriffen werden. Nach kurzen Testläufen erwies sich eine maschinenbezogene Drehzahl von 130 min^{-1} bei einem flachen bis mittleren Neigungswinkel als zweckmäßig für die Zielkorngröße der Granalien von etwa 5 bis 20 mm (**Bild 6**).

Nach dem Austrag der Granalien erfolgte eine Trocknung im Trockenschrank bei 105°C , da für das Einlegen in den Hafeno-fen maximal 2 M.-% Wasser im Gemenge als Zielvorgabe festgelegt wurden. Die beim Granulieren dosierte Wassermenge lag jedoch bei etwa 10 bis 15 M.-% des Aufgabegutes. Die in den Gemengen enthaltenen Anteile alkalihaltiger Stäube, die bei Wasserzugabe durch Hydratation erhärten, führten bereits nach wenigen Stunden zu festen, formstabilen Granalien.

3.2 Technische Schmelzversuche

Die technischen Versuchsschmelzen wurden in einem Ein-Hafen-Ofen (**Bild 7**) mit halbsaurem 50-l-Hafen aus feuerfestem keramischen Material ausgeführt, so dass bei einer Gemengedichte von ca. $2,5 \text{ g/cm}^3$ ca. 125 kg Glas je Schmelze erzeugt werden konnten. Der Ofen ist konstruktiv als erdgasbeheizter Oberflammenofen ohne Wärmerückgewinnung ausgelegt. Die Reinigung der Abgase erfolgt mittels einer Saug-Schlauch-Filter-Anlage.

Das Einlegen der Staub-Rohstoff-Granalien wurde im Temperaturbereich zwischen 1050°C bis 1200°C vorgenommen, die Ausarbeitung zu Formteilen im Temperaturbereich von ca. 1050°C . Die Granalien ließen sich ausgezeichnet dosieren, einlegen (**Bild 8**) und zeichneten sich durch außergewöhnlich geringe Verstaubungen des Abgasstromes aus. Aufgrund der in den Schmelzversuchen erlangten Erfahrungen können für weitere Versuche Granalien der Korngrößen 5–15 mm empfohlen werden.

Zur Beurteilung der alkalischen Stäube wurden die notwendigen Gemengerohstoffe in den verschiedenen Versuchsschmelzen gezielt kombiniert und teilweise bewusst auf die Zugabe von Läuterungsmitteln verzichtet. Um die Schmelzen untereinander vergleichen zu können, wurde die Schmelz- und Temperaturführung jeder Schmelze ohne nennenswerte Ab-



7 Verwendeter „Ein-Hafen-Ofen“
7 The "single-pot furnace" used

granulator to form granules (**Fig. 5**). Proportioning of the test batch was performed manually. The necessary water was sprayed on by means of a compressed-air powered spray gun.

It became apparent during the granulation tests that even small changes in the amount of water added could cause fluctuations in granule size, which could, however, be corrected by varying the speed and angle of inclination of the dish granulator. Experience from earlier tests was exploited for selection of the necessary speed and angle. After a few test runs, a machine-specific speed of 130 rpm at a neutral to medium angle of inclination proved to be suitable for achievement of the target particle size of around 5 to 20 mm for the granules (**Fig. 6**).

After extraction, the granules were dried in a drying cabinet at 105°C , since a maximum of 2 wt% water in the batch had been specified as the target for charging to the pot furnace. The amount of water added during granulation was around 10 to 15 wt% of the total feed material, however. The alkaline dust contents of the batch, which solidify as a result of hydration when water is added, produced solid, geometrically stable granules after only a few hours.

3.2 Technical melting tests

The technical melting tests were performed in a single-pot furnace (**Fig. 7**) with a semiacidic 50 l pot consisting of refractory ceramic material, with the result that approx. 125 kg of glass could be produced per melt at a batch density of around 2.5 g/cm^3 . The furnace is designed as a natural-gas-heated top-fired type with no heat recovery arrangements. The waste-gases were treated by means of a suction-type bag-filter installation.



8 Einlegen der Granalien in den Hafen-Ofen
8 Charging of the granules into the pot furnace

weichungen während der gesamten Schmelzzyklen beibehalten. Die Schmelzführung war oxidierend.

Die Zielqualität, welche die erzeugten Schmelzen erreichen sollte, wurde wie folgt definiert:

- frei von Blasen und Schmelzrelikten,
- Minimierung weiterer Glasfehler wie Gispfen, Schlieren, Winden,
- möglichst geringer und vor allem stabiler Gasgehalt.

In Vorversuchen wurden zunächst Gemenge getestet, die lediglich Sand und Borax als Korrekturkomponenten enthielten und bezüglich der chemischen Zusammensetzung außerhalb des Bereiches der definierten Gemengezusammensetzungen lagen. Hintergrund dieser Schmelze bildete die Beurteilung des Einschmelzverhaltens von Mischungen alkalischer Stäube hoher Konzentration in Kombination mit Netzwerkbildnern. Das Schmelzverhalten des Gemenges wurde als relativ gut bewertet, von der Schmelzzeit und der Energieaufnahme etwa einem Alkali-Erdalkali-Silikatglas der 4. hydrolytischen Klasse entsprechend. Die beim Abschmelzvorgang beobachtete (vermutliche) Sulfatverdampfung bei 1410 bis 1425 °C Ofentemperatur führte zu teilweisem Temperaturrückgang. Dabei waren Lachen von geschmolzenem Sulfat, so genannte Galle, auf dem Glasbad zu beobachten.

Für alle weiteren Versuchsschmelzen wurden die Zusammensetzungen der Gemenge aus Staub und Rohstoffen hinsichtlich der gewünschten Zielzusammensetzung berechnet und als Ausgangsmaterialien Granalien der Korngrößen 5–15 mm aus den gemischten und homogenisierten Gemengebestandteilen hergestellt. Während der Schmelze 1 wurde auf die Zugabe von Läuterungsmitteln bewusst verzichtet. Primäres Ziel dieser Versuchsschmelze war die Beurteilung des Einsatzes von Granalien auf den Schmelzprozess. Das Dosieren und Einlegen der Granalien erwies sich als unkritisch und vorteilhaft. Bereits während des Einlegens begannen die Granalien an den Oberflächen aufzuschmelzen, geschmolzene Bereiche des Gemenges liefen gut durch die Granalien ab. Das erschmolzene Glas erwies sich bereits ab der ersten Beprobung als stabil, sehr dünnflüssig mit gutem Glanz. Verdampfungen oder außergewöhnliche Belastungen der Abgasreinigungsanlage wurden nicht beobachtet.

Um die Wirkung der alkalischen Stäube auf die Schmelz- und Verarbeitungseigenschaften beurteilen zu können, wurden

Charging of the dust-granule raw material was performed in the 1050 ° to 1200 °C temperature range, and processing to shapes at around 1050 °C. The granules could be excellently portioned and charged (Fig. 8) and were notable for their unusually low input of dust into the waste-gas flow. The experience gained in these melting tests indicates that granules of particle sizes of 5 to 15 mm can be recommended for subsequent tests.

To permit assessment of the alkaline particulates, the necessary batch raw materials were systematically combined in the various test melts and the addition of refining agents was deliberately omitted in some cases. To permit comparison of the individual melts with one another, the melting and temperature parameters for each melt were kept virtually constant, with no significant deviations, throughout the entire series of melting cycles. The melt was oxidative.

The target quality which the melts produced were to achieve was defined as follows:

- Free of bubbles and melt residues
- Minimization of other glass defects, such as seeds, hazing and streaks
- Lowest possible and, above all, stable gas content

Batches containing only sand and borax as the corrective components and with chemical compositions outside the range of the defined batch compositions were firstly tested in a series of preliminary trials. The background to this melt was the assessment of the melt-down behaviour of high-concentration mixtures of alkaline particulates combined with network formers. The melting behaviour of the batch was considered relatively good, approximately corresponding in terms of melting time and energy input to a 4th hydrolytic class alkali-alkaline earth silicate glass. The evaporation of (probably) sulfate observed at 1410 ° to 1425 °C furnace temperature during the melt-down process in some cases caused a temperature drop. Pools of molten sulfate, so-called “gall”, were observable on the glass bath.

For all further test melts, the compositions of the dust/glass raw materials batch were calculated to achieve the required target composition and these compositions prepared in the form of 5 to 15 mm particle-size granules from the blended and homogenized batch ingredients. The addition of refining agents was deliberately omitted during Melt 1. The primary objective of this test melt was that of assessing the effect of using granules on the melting process. The portioning and charging of the granules proved to be non-critical and advantageous. The surfaces of the granules began to melt even during charging, and molten batch passed easily through the granules. From the very first sample, the molten glass was stable, with an extremely low viscosity and good gloss. No evaporations or unusual burdens on the waste-gas cleaning system were observed.

Only the necessary batch raw materials were systematically combined in the subsequent test melts, to permit assessment of the effects of the alkaline particulates on melt-down and processing characteristics. Melts 2 to 4 were calculated and blended to the respective target composition using various alkaline dusts. The “melt-down” period for Melts 2 and 3 lasted approx. 3 h, and 5 h in the case of Melt 4, with a standing time of around 6 h.

in den nachfolgenden Versuchsschmelzen nur die notwendigen Gemengerohstoffe gezielt kombiniert. Die Schmelzen 2 bis 4 wurden unter Verwendung unterschiedlicher alkalischer Stäube auf die jeweilige Zielzusammensetzung berechnet und gemischt. Die „Rauhschmelze“ erfolgte für die Schmelzen 2 und 3 über einen Zeitraum von ca. 3 Stunden und für Schmelze 4 über 5 Stunden, bei einer Abstehtzeit von etwa 6 Stunden.

Die Zusammensetzung der Versuchsschmelzen sowie ausgewählte Prozessparameter und eine Produktbewertung ist in **Tabelle 4** zusammengefasst. Von den vier Versuchsschmelzen war bezüglich des Schmelzverhaltens die Versuchsschmelze 3 mit 12,5 M.-% alkalischem Staub als besonders günstig zu bewerten. Hinsichtlich der Qualität des erzeugten Glases wurden mit der Versuchsschmelze 2–4 mit Gehalten zwischen 6,7 bis 12,5 M.-% Staub gute bis sehr gute Ergebnisse erreicht.

3.3 Formgebung/Entspannung

In der Formgebung wurden bei allen Gläsern mehrere Verfahren angewendet, um die Verarbeitungseigenschaften beurteilen zu können. Zur Anwendung kamen

The compositions of the test melts are summarized, together with selected process parameters and a product evaluation, in **Table 4**. Of the four test melts, the melting behaviour of Test Melt 3, containing 12.5 wt% alkaline dust, was found to be particularly good. As far as the quality of the product glass is concerned, Test Melts 2 to 4, with contents of between 6.7 and 12.5 wt% dust, rendered good to extremely good results.

3.3 Shaping and annealing

A number of processes were applied in the shaping of all the glasses, in order to permit assessment of their processing properties. The following were used:

- Casting of shapes (**Fig. 9**) and test slabs (**Fig. 10**)
- Pressing of coupons (**Figs. 11** and **12**)
- Blowing to produce container glass

It was possible, despite relatively low processing temperatures (down to a minimum temperature of 1016 °C) to process all the glasses satisfactorily. The annealing temperatures of around 525 °C selected on the basis of the pot furnace operator's experience must be regarded as excessively low, due to the production of inadequately annealed test slabs.

Tabelle 4 Übersicht über die Versuchsschmelzen

Vorschmelze			
Zusammensetzung		Bewertung	
Alkalischer Staub	36,8 M.-%	Schmelze	Glas
Netzwerkbildner	63,2 M.-% 2 Komponenten	– ab ca. 1200 °C heftige Entgasung – Ausbildung von Galle auf der Glasoberfläche	– braunes Glas mit Kohle-Gelb-Färbung – bei sekundärer Heißbearbeitung sehr reboilanfällig
Netzwerkwanlder	Ohne		
Versuchsschmelze 1			
Zusammensetzung		Bewertung	
Alkalischer Staub	13,4 M.-%	Schmelze	Glas
Netzwerkbildner	63,8 M.-% 3 Komponenten	– visuell keine Veränderungen durch Chlorid- oder Sulfateintrag – Glasbadtemperatur ca. 1400 °C – Braunfärbung des Glases mit Beginn der Schmelze	– braunes Glas mit Kohle-Gelb-Färbung – durchsetzt mit Blasen unterschiedlicher Größe – vermutlich hoher Gasgehalt im Glas, daher reboilanfällig
Netzwerkwanlder	26,7 M.-% 3 Komponenten	– starke Entgasung mit Schaumbildung – Verarbeitungstemperatur ca. 1080 °C	
Versuchsschmelze 2			
Zusammensetzung		Bewertung	
Alkalischer Staub	6,7 M.-%	Schmelze	Glas
Netzwerkbildner	68,9 M.-% 3 Komponenten	– Läuterung auf Sauerstoffbasis – visuell keine Veränderungen durch Chlorid- oder Sulfateintrag – Glasbadtemperatur ca. 1400 °C – Verarbeitungstemperatur ca. 1050 °C	– gelbliches Glas mit geringer Färbung – frei von Blasen, Schlieren, Bändern – durchsetzt mit Gispen
Netzwerkwanlder	24,4 M.-% 4 Komponenten		
Anmerkungen		– langsames Abschmelzen als VS 3 und VS 4 – ungewöhnlich starke Gispenbildung in der Abstehtphase	
Versuchsschmelze 3			
Zusammensetzung		Bewertung	
Alkalischer Staub	12,5 M.-%	Schmelze	Glas
Netzwerkbildner	70,0 M.-% 3 Komponenten	– visuell keine Veränderungen durch Chlorid- oder Sulfateintrag – Glasbadtemperatur ca. 1370 °C – niedrige Verarbeitungstemperatur von ca. 1016 - 1030 °C	– bläuliches, klares, sehr blankes Glas – frei von Blasen, Schlieren, Bändern und Gispen
Netzwerkwanlder	17,5 M.-% 5 Komponenten		
Anmerkungen		– Abschmelzen vergleichbar mit VS 4 – Schmelzzeit bei vergleichbarer Schmelzgutmenge ca. 90 min kürzer als VS 4 / ca. 60 min kürzer als VS 3 – verminderter Wärmeübergang durch starke Schaumbildung	
Versuchsschmelze 4			
Zusammensetzung		Bewertung	
Alkalischer Staub	7,9 M.-%	Schmelze	Glas
Netzwerkbildner	68,3 M.-% 3 Komponenten	– visuell keine Veränderungen durch Chlorid- oder Sulfateintrag – Glasbadtemperatur ca. 1400 °C – Verarbeitungstemperatur ca. 1050 °C	– gelb-grünliches, klares Glas – frei von Blasen, Schlieren, Bändern – vereinzelt Gispen
Netzwerkwanlder	23,7 M.-% 5 Komponenten		



9 Gießen von Formkörpern
9 Casting of shapes

- das Gießen von Formkörpern (Bild 9) und Probeplatten (Bild 10)
- das Pressen von Plaketten (Bild 11, Bild 12)
- das Einblasen in Hohlglas.



10 Gießen von Platten
10 Casting of plates

4 Assessment of the melting tests

The present work involved testing of mixtures of alkaline byproducts and conventional glass-making materials for the production of glass. Average byproduct content was around

Table 4 Overview of the test melts

Preliminary melt			
Composition		Evaluation	
Alkaline dust	36.8 wt%	Melt	Glass
Network former	63.2 wt% 2 components	<ul style="list-style-type: none"> – Violent evolution of gas from approx. 1200 °C – Galling on the surface of the glass 	<ul style="list-style-type: none"> – Brown glass with carbon yellow colouration – Extremely susceptible to reboil during secondary hot working
Network modifier	None		
Test Melt 1			
Composition		Evaluation	
Alkaline dust	13.4 wt%	Melt	Glass
Network former	63.8 wt% 3 components	<ul style="list-style-type: none"> – No visible changes caused by import of chlorides or sulfates – Glass-bath temperature approx. 1400 °C – Brown glass colouration at start of melt – Severe evolution of gas, with foaming – Processing temperature approx. 1080 °C 	<ul style="list-style-type: none"> – Brown glass with carbon yellow colouration – Interspersed with bubbles of various sizes – Glass probably has high gas content, therefore susceptible to reboil
Network modifier	26.7 wt% 3 components		
Test Melt 2			
Composition		Evaluation	
Alkaline dust	6.7 wt%	Melt	Glass
Network former	68.9 wt% 3 components	<ul style="list-style-type: none"> – Oxygen-based refining – No visible changes caused by import of chlorides or sulfates – Glass-bath temperature 1400 °C – Processing temperature approx. 1050 °C 	<ul style="list-style-type: none"> – Yellow glass with slight colouration – Free of bubbles, hazing and streaks – Interspersed with seeds
Network modifier	24.4 wt% 4 components		
Remarks		<ul style="list-style-type: none"> – Slower melt-down than TM 3 and TM 4 – Unusually high seed formation in the standing phase 	
Test Melt 3			
Composition		Evaluation	
Alkaline dust	12.5 wt%	Melt	Glass
Network former	70.0 wt% 3 components	<ul style="list-style-type: none"> – No visible changes caused by import of chlorides and sulfates – Glass-bath temperature approx. 1370 °C – Low processing temperature of approx. 1016 to 1030 °C 	<ul style="list-style-type: none"> – Bluish clear, extremely seed-free glass – Free of bubbles, hazing, streaks and seeds
Network modifier	17.5 wt% 5 components		
Remarks		<ul style="list-style-type: none"> – Melt-down comparable to TM 4 – Melting-time approx. 90 min. shorter than TM 4 / approx. 60 min. shorter than TM 3, with comparable charge size – Lower heat transmission, due to severe foaming 	
Test Melt 4			
Composition		Evaluation	
Alkaline dust	7.9 wt%	Melt	Glass
Network former	68.3 wt% 3 components	<ul style="list-style-type: none"> – No visible changes caused by import of chlorides or sulfates – Glass-bath temperature approx. 1400 °C – Processing temperature approx. 1050 °C 	<ul style="list-style-type: none"> – Yellowy-green, clear glass – Free of bubbles, hazing and streaks – Isolated seeds
Network modifier	23.7 wt% 5 components		



11 Pressen von Plaketten
11 Pressing of coupons

Alle Gläser ließen sich trotz relativ niedriger Verarbeitungstemperaturen bis zu einer minimalen Temperatur von 1016 °C zufriedenstellend verarbeiten. Die nach den Erfahrungen des Hafens-Ofen-Betreibers vorgegebenen Entspannungstemperaturen bei ca. 525 °C müssen aufgrund ungenügend entspannter Probeplatten als zu niedrig angesehen werden.

4 Bewertung der Schmelzversuche

In der vorliegenden Arbeit wurden Mischungen aus alkalischen Nebenprodukten und konventionellen Glasrohstoffen für die Glasherstellung erprobt. Der Anteil an Nebenprodukten lag im Durchschnitt bei 10 M.-%. Es zeigte sich, dass das Einbringen von alkalischen Stäuben zusammen mit Glasrohstoffen in Form von Granalien sehr positive technologische Auswirkungen hat. Durch die feste Bindung der Gemengebestandteile konnten einerseits die Verstaubungen beim Einlegen in den heißen Ofen drastisch reduziert werden, andererseits wurde durch die räumliche Nähe der Komponenten in den Granalien eine gute Homogenität der Glasschmelze erreicht.

Die Anteile der alkalischen Nebenprodukte können je nach Zusammensetzung dieser Produkte und je nach den glastechnischen Anforderungen bis zu den Grenzen der Beherrschbarkeit des Schmelzprozesses und der Glasqualität noch deutlich erhöht werden. Begrenzende Faktoren dürften in erster Linie die eingetragenen Gehalte an Sulfat und Chlorid sein. Durch sie werden die Alkalioxide in Form von Kalium- und/oder Na-



12 Plaketten verschiedener Gemenge
12 Coupons of various batches

10 wt%. It became apparent that the charging of alkaline particulates together with glass-making raw materials in the form of granules produced extremely positive technological effects. The binding of the batch constituents made it possible, on the one hand, to drastically reduce dust production upon charging into the hot furnace, while the spatial proximity of the components to one another in the granules permitted achievement of good melt homogeneity, on the other.

The percentage of alkaline byproducts used can be significantly increased up to the limits of melting-process and glass-quality controllability, depending, of course, on the composition of the byproducts and glass-making targets. Restricting factors will probably primarily be the amounts of sulfates and chlorides imported with these byproducts. These cause the alkali oxides to be exported out of the melt in the form of potassium chlorides and/or sodium chlorides, and of potassium sulfates and/or sodium sulfates. The chlorides mainly evaporate in the form of a fine mist, whereas the sulfates precipitate in the form of white depositions on the waste-gas and filter systems. Experience up to now indicates that alkali losses from the melt have been 1 to 50 wt%. Limits for the tramp substances Cl^- , SO_4^{2-} , and also Fe_2O_3 and S^{2-} , must be established in future tests, in order to permit reliable control of the glass-making process. The melting conditions and, in particular, refining, have a significant effect on the results of the melts. Comparative assessment of the various melts indicates that, with a more or less comparable alkaline particulates input, a dark brown, blistered glass or a blister-free, slightly coloured glass can be produced.

5 Conclusions

The results of these tests permit the conclusion that the main applications can be found, for example, in the following product sectors:

- Glass fibers (batch ingredient and strengtheners)
- Insulating fibers (secondary binder)
- Expanded glass (alkali activator and strengtheners)

The combined exploitation both of the dusts' hydraulic properties and of their alkali contents will permit obtaining of economic benefits within the thermal production processes used for these products [6].

triumchloriden sowie Kalium- und/oder Natriumsulfaten aus der Schmelze ausgetragen. Während die Chloride vorwiegend in Form eines feinen Nebels verdampfen, schlagen sich die Sulfate als weiße Beläge auf den Abgas- und Filteranlagen nieder. So betrug nach bisherigen Erkenntnissen der Alkaliverlust in der Schmelze 1 bis zu 50 M.-%. Um die Glasherstellung sicher beherrschen zu können, müssen in zukünftigen Untersuchungen Grenzwerte für die Begleitstoffe Cl^- , SO_4^{2-} , aber auch Fe_2O_3 , S^{2-} , gefunden werden. Das Schmelzregime und insbesondere die Läuterung beeinflussen das Ergebnis der Schmelzen in starkem Maße. Ein Vergleich zwischen den Schmelzen zeigt, dass bei nahezu vergleichbaren Einsatzmengen an alkalischem Staub ein dunkelbraunes, blasiges Glas oder ein blasenfreies, leicht gefärbtes Glas entstehen kann.

5 Schlussbemerkungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen die Schlussfolgerung zu, dass bevorzugte Anwendungsgebiete beispielsweise in den Produktfeldern:

- Glasfasern (Gemengebestandteil, Festigkeitsbildner),
- Dämmstofffasern (sekundäres Bindemittel),
- Blähglas (Alkali-Aktivator, Festigkeitsbildner)

liegen. Durch die kombinierte Ausnutzung der hydraulischen Eigenschaften der bezeichneten Stäube und ihres Alkaligehaltes lässt sich innerhalb thermischer Herstellungsverfahren dieser Produkte ein wirtschaftlicher Nutzen ziehen [6].

Neben den „klassischen“ Schmelzen eignen sich die alkalischen Stäube ebenfalls zum Recyceln von Abfällen künstlicher oder natürlicher Mineralfasern. Diese Abfälle entstehen z.B. bei der Produktion von Mineralfasern, beim Einbau von Mineralwolleerzeugnissen als Verschnitt oder beim Rückbau fasergedämmter Bauteile oder Gebäude. Zum Wiedereinführen der fasrigen und staubförmigen Abfälle in den Produktionsprozess können sie, unter Nutzung der hydraulischen Abbindeigenschaften, mit alkalihaltigen Stäuben gemischt, angefeuchtet und zu Formkörpern verarbeitet werden. Die Arbeiten zu den Einsatzmöglichkeiten alkalischer Nebenprodukte mit hydraulischen Eigenschaften zur Erzeugung glasiger oder glasähnlicher Werkstoffe und Produkte stehen erst am Anfang. So sollten in weiteren Etappen insbesondere die Zusammenhänge zwischen der Sollzusammensetzung und der technisch realisierten, tatsächlichen Zusammensetzung sowie Wirkung von Chloriden und Sulfaten auf die beobachteten Alkali-Verdampfungen eingehender untersucht werden.

Das den Versuchen zugrunde liegende Forschungsprojekt wurde gefördert mit Mitteln der Stiftung für Technologie- und Innovationsförderung Thüringen (STIFT).

In addition to “classical” melts, these alkaline particulates are also suitable for the recycling of man-made and natural mineral fiber waste. This waste occurs, for example, in the production of mineral fibers, as cutting waste in the installation of mineral-wool products, and in the dismantling and demolition of fiber-insulated equipment and buildings. To permit the return of such fibrous and particulate waste products into the production process, they can be mixed with alkali-containing dusts, moistened and processed to shapes, utilizing their hydraulic setting properties. Work on the potential applications of alkaline byproducts with hydraulic properties for the production of vitreous or glass-like materials and products has only just started. The relationships between target composition and the actual composition technically achievable, and the effects of chlorides and sulfates on the observed evaporation of alkalis, for example, should be studied in particular in further stages.

The research project forming the basis of these tests received support in the form of funds provided by the Stiftung für Technologie- und Innovationsförderung Thüringen (Thuringian Foundation for the Promotion of Technology and Innovation, German abbreviation: STIFT).

Literaturverzeichnis/Literature

- [1] Locher, F. W.: „Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung“, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf 2000.
- [2] Konsta-Gdoutos, M. S.; Shah, S. P.: „Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag“, *Cement and Concrete Research* 33 (2003), 1269–1276.
- [3] Wang, K.; Konsta-Gdoutos, M. S.; Shah, S. P.: “Hydration, Rheology, and Strength of Ordinary Portland Cement (OPC)-Cement Kiln Dust (CKD)-Slag Binders”, *ACI Materials Journal* 99 (2002) March 1.
- [4] Schulz, M.; Buchwald, A.: „Alkali-aktivierte Bindersysteme unter Verwendung anorganischer Nebenprodukte“, *Bauchemie von der Forschung bis zur Praxis*, 4. Tagung Bauchemie Weimar, Monographie Band 25, p. 142 ff, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt a. M. 2003.
- [5] Hülsenberg, D. u. a.: „Glas aus Klärschlamm“, *Glas – Ingenieur*, Nr. 6 (1996), p. 53 f.
- [6] Schulz, M.; Hamann, B.: “Application of alkaline by-products of the cement-manufacture for the production of glassy materials and products”, R’02 - The 6th World Congress on Integrated Resources Management, abstract 339, 2002, Geneva, Switzerland.