

Nasschemische Fe²⁺-Analysen zur Beurteilung des Redoxzustandes von Glasschmelzaggregaten

Dirk Diederich

IGR-Institut für Glas- und Rohstofftechnologie GmbH

In den vergangenen Jahren war die Nachfrage beim Institut für Glas- und Rohstofftechnologie GmbH IGR nach reproduzierbaren Fe²⁺-Analysen in silikatischen Werkstoffen von der glasproduzierenden Branche recht hoch.

Die bekannten Probleme hierbei sind die z.T. störenden Umwelteinflüsse während der Analysendurchführung. Unter anderen wird durch die DIN EN ISO 14719 „Chemische Analyse von feuerfestem Werkstoff, Glas und Glasuren – Spektralphotometrische Bestimmung von Fe²⁺ und Fe³⁺ mit 1,10-Phenanthrolin (ISO 14719:2011); Deutsche Fassung EN ISO 14719:2011“ eine mögliche Analytik aufgezeigt. Jedoch zeigen aktuelle Untersuchungen – u.a. von S. Bartolomey, RWTH Aachen – Unstimmigkeiten bei der Durchführung dieser Methode.

Das IGR hat sich seit Anfang 2013 mit der praktischen Durchführung der Fe²⁺-Analytik in silikatischen Roh- und Werkstoffen beschäftigt. Anfänglich wurden umfangreiche Literaturrecherchen vorgenommen, hier sind zusätzlich zur Norm besonders die Veröffentlichungen von P. Brosch und H. Hahn (1992) sowie das ICG-Verfahren (1999) zu nennen. Im Anschluss hieran hat sich das IGR mehrere Monate mit der praktischen Umsetzung der Fe²⁺-Analytik beschäftigt und eine an die Norm angelehnte, reproduzierbare Analysenmethode aufgebaut. Diese Analytik ist weitgehend robust und somit frei von störenden Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Schutzgasanwendung) sowie Störungen durch polyvalente Elemente in der Glasmatrix.

In Tabelle 1 sind nasschemisch ermittelte Fe²⁺-Analysen nach der IGR-Methode von diversen Kalknatrongläsern (KNG) sowie Borosilikatglas (Boro) aufgelistet.

In der 5. Spalte sind die traditionellen Fe²⁺-Werte aus den üblichen Transmissionsmessungen dargestellt. Zum direkten Vergleich sind in Spalte 3 die nasschemischen Fe²⁺-Analysergebnisse nach der IGR-

Tabelle 1 Gegenüberstellung von ermittelten Fe²⁺-Ergebnissen

		Fe ²⁺ (%)			Redoxzahl (RZ)
Glas	Glashütte	Nasschemische Analyse nach IGR in Anlehnung an DIN EN ISO 14719	Modellierte Berechnung aus Transmission und ICP	Transmission nach Bamford / Hudson	RZ 2000 kg SiO ₂
KNG weiß Solar - Flachglas	GH1	22,7	23,5	24,5	9,3
KNG weiß Öko	GH2	34,3	23,5	25,4	3,8
KNG weiß - durch Altglas reduziert in kohle-gelb	GH2	65,6	64,5	26,3	-16,1
KNG weiß - durch Altglas reduziert in grün	GH3	62,5	57,3	32,1	-13,8
KNG grün	GH4	24,1	22,2	17,9	8,7
KNG braun	GH5	80,7	78,2	5,3	-26,4
Boro 3.3 weiß	GH6	30,8	27,8	7,6	5,9

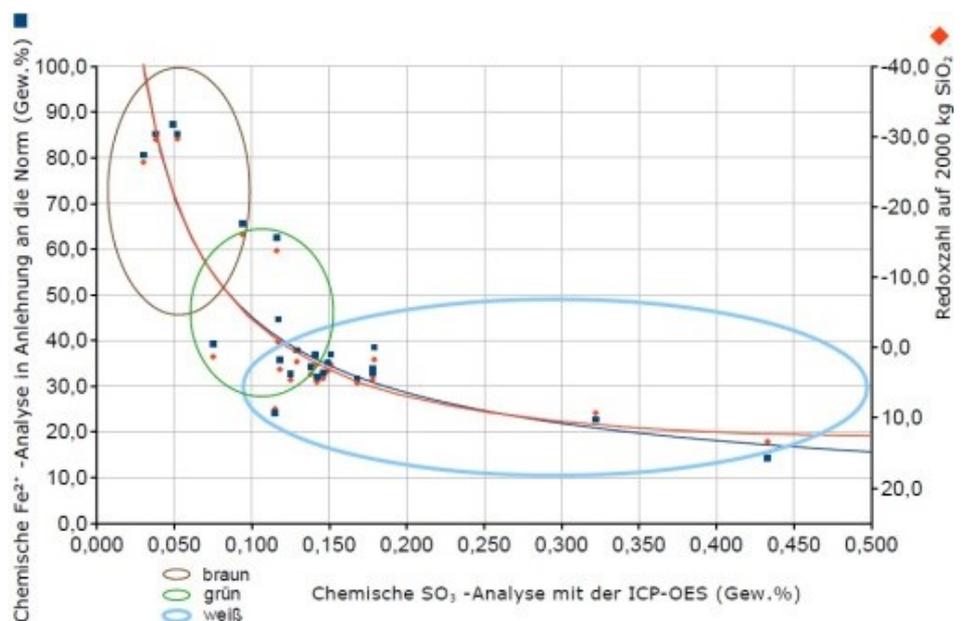


Abb. 1: Grafik 1: Redoxzustand nach IGR

Methode abgebildet. Neben den zu erwartenden Unterschieden bei den Buntgläsern konnten hier jedoch zum Teil auch erhebliche Unterschiede bei den Weißgläsern ermittelt

werden. Zusätzlich beinhaltet die Tabelle in Spalte 6 die Redoxzahlen (RZ), die aus den chemischen Fe²⁺-Ergebnissen nach IGR berechnet wurden und sich auf die von M.

Nix und H.P. Williams (1990) beschriebenen 2000 kg SiO₂ beziehen. Außerdem ist in Spalte 4 eine IGR interne Fe²⁺-Modellierung, die sich aus Berechnungen diverser Transmissionswerte der UV-VIS-Analytik und mehreren chemischen Parametern der ICP-OES-Analytik ergeben, zum Vergleich dargestellt.

Weitere Fe²⁺-Analysenergebnisse, die nach der reproduzierbaren nasschemischen IGR-Methode ermittelt wurden, sind in Abbildung 1, in Abhängigkeit mit den entsprechenden ICP-OES analysierten SO₃-Konzentrationen zu ersehen. Zusätzlich sind noch die entsprechenden Redoxzahlen in Abhängigkeit zu den jeweiligen SO₃-Konzentrationen dargestellt.

In dieser Grafik sind neben typischen Kalknatrongläsern der Farben weiß, grün und braun auch laubfarbene sowie sehr stark reduzierte Weißgläser erfasst.

So ist z.B. aus der Grafik erkennbar, dass ein Grünglas mit einem nach der IGR-Methode nasschemisch ermittelten Fe²⁺-Ergebnis von 36 Gew.% entsprechend eine Redoxzahl von +2 aufweist.

Die dazugehörige SO₃-Konzentration beträgt 0,12 Gew.%.

Die Besonderheit, die das Institut für Glas- und Rohstofftechnologie mit dieser Grafik belegt, liegt zum einen an den reproduzierbaren Zuordnungen der drei Einzelparameter Fe²⁺ – SO₃ – RZ sowie in der Überlappung der entsprechenden Kurven.

Fazit (Juli 2013):

Die reproduzierbaren und weitestgehend frei von störenden Einflüssen ermittelten nasschemischen Fe²⁺-Analysen nach der IGR-Methode führen zu deutlichen Verbesserungen für die Beurteilung der Redoxzustände von Glasschmelzaggregaten. Hierzu zählen:

- Erfassung des Redoxpotentials
- Vorzeitige Erkennung von ungewünschten Glasfärbungen
- Steuerung der Fe²⁺-Konzentration
- Einsparungsmöglichkeiten im Bereich Energie- und Rohstoffversorgung
- Reduzierung von notwendigen Entfärbungsmitteln
- Nachweis von Farbschlieren im Braunglas

Quelle:

[1] DIN EN ISO/IEC 17025
„Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005);
Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005“

[2] DIN ISO 14719
„Chemische Analyse von feuerfestem Werkstoff, Glas und Glasuren – Spektralphotometrische Bestimmung von Fe²⁺ und Fe³⁺ mit 1,10-Phenanthrolin (ISO 14719:2011);
Deutsche Fassung EN ISO 14719:2011“

[3] P. Brosch / H. Hahn (1992)
„Kolorimetrische Bestimmung von Fe(II) und Gesamteisen in Silikat- und Boratglas WW III – Analytische Labor – 1-2“
Institut für Werkstoffwissenschaften (Glas und Keramik) Erlangen - Nürnberg

[4] ICG Verfahren
„Glass Technology 40,1999, No. 1, 24-28“

[5] M. Nix / H. P. Williams (1990)
„Glastechnische Berichte 63K S.271-279
Calculation of the redox number of glass batches containing recycled cullet“

[6] Bamford / Hudson
ilis GmbH „Spektralanalyse und Farbmessung in der Glasindustrie Mai 2002 S.50“