

Über analytische Fragen bei der Bestimmung von Fluor in keramischen Werkstoffen

Helmut Schmidt und Horst Scholze *)

Mitteilung aus dem Institut für Silicatforschung der Fraunhofer-Gesellschaft, Würzburg

H. Lehmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Analyse kleiner Fluormengen in keramischen Produkten sind zwei Fragen von Interesse: Der Gesamtfluorgehalt und der Emissionsverlauf während des Brennprozesses. Die reine Feststoffanalyse ist nur bei außerordentlich kleinen Fluorgehalten infolge chromatografischer Effekte der Apparatur problematisch. Die kontinuierliche Abgasanalyse, die die Aufstellung eines Emissionsprofils eines keramischen Produkts erlaubt, kann infolge der sehr kleinen Fluorkonzentrationen

nur schrittweise (sammeln) erfolgen. Es wird eine Anlage beschrieben, die die Bestimmung derartiger Profile und damit die quantitative Beurteilung des Emissionsverhaltens ermöglicht. Für die Qualität der analytischen Bestimmungen ist das Rohmaterial des Ofens ausschlaggebend. Keramische Materialien neigen zu Memory-Effekten, die unter Verwendung von Platin weitgehend ausgeschlossen werden können.

Analytical problems when determining fluorine in ceramic materials

In determinations of small amounts of F in ceramic products two questions are of interest: the total F content and emission during firing. Determination of F in the solid material presents problems if the F contents are extremely small (due to spurious effects from the apparatus). Continuous waste gas analysis, which makes it possible to set up an emission profile of a ceramic product, can only proceed

gradually. The authors describe equipment for setting up such profiles, i. e. for a quantitative determination of the emission behaviour. The quality of analytical determinations depends very much on the tube material of the furnace. Whilst ceramic materials exhibit memory effects, these can be obviated by using platinum.

Quelques points importants intervenant dans le dosage du fluor dans les matériaux céramiques

Pour le dosage de petites quantités de fluor dans les produits céramiques deux points sont particulièrement importants: la teneur totale en fluor et l'évolution de l'émission pendant la cuisson. Par suite d'effets chromatographiques de l'appareillage, l'analyse de la substance solide ne pose de problèmes que dans le cas de teneurs en fluor extrêmement faibles. En raison de la très faible concentration en fluor, l'analyse continue des gaz émis, qui permet d'établir un

profil d'émission pour un produit céramique donné, ne peut avoir lieu que par étapes. L'article décrit une installation permettant de déterminer de tels profils et donc d'évaluer quantitativement l'émission. Le matériau constitutif du tube du four est déterminant pour la qualité du dosage. Les matériaux céramiques ont tendance à présenter des effets de mémoire qui peuvent toutefois être exclus par l'utilisation de platine.

1. Einleitung

Die Bestimmung von Fluor in keramischen Materialien hat insbesondere im Zuge neuer Umweltschutzmaßnahmen an Bedeutung gewonnen [1, 2]. Die Messung der beim Brand ausgetriebenen Fluormenge wird in der Regel durch Analyse des Fluorgehalts des Scherbens vor und nach dem Brennprozess durchgeführt. Da es sich hierbei meist um sehr kleine Fluormengen handelt, sind spezielle Aufschluß- und Nachweismethoden entwickelt worden [3–10]. Allgemein angewandte Methoden sind der pyrohydrolytische Aufschluß von festen Proben und der fotometrische bzw. elektrochemische Nachweis [9] der dann in Lösung vorliegenden Fluorionen.

Eine summarische Bestimmung des Fluorgehalts vor und nach dem Brand vermittelt jedoch keine Einblicke in das Emissionsverhalten eines keramischen Produkts während des Brennprozesses. Hierzu ist eine kontinuierliche (bzw. quasikontinuierliche) Verfolgung der jeweils emittierten Fluormenge erforderlich. Dies kann nicht in einer stetig arbeitenden Anlage (z. B. Tunnelofen) geschehen, bei der das Produkt ein zeitlich konstantes Temperaturprofil durchläuft und bei der bei konstant gehaltenen Betriebsbedingungen zeitlich unveränderte Emissionswerte im Abgas zu erwarten sind. Es muß vielmehr in einer Anlage gearbeitet werden, in welcher eine örtlich unveränderliche Probe ein zeitlich veränderliches (praxisnahes) Temperaturprofil durchfährt und wobei die Randbedingungen einstellbar und quantitativ bestimmbar sind.

2. Problemstellung

Der pyrohydrolytische Aufschluß von fluorhaltigen Feststoffen ist als gut eingeführte Methode unproblematisch [11]. In extremen Fällen, wenn z. B. mit sehr kleinen Fluormengen gearbeitet wird, können jedoch Probleme auftreten, da dann Reaktionen der Reaktionsprodukte mit den Wänden der Apparatur meßbar werden, wie später ausgeführt wird.

Systematische Untersuchungen des Fluor-Emissionsverlaufs keramischer Produkte beim Brand sind noch nicht bekannt. Die Aufstellung derartiger Emissionsprofile ist von Bedeutung, da anhand eines solchen Profils rasch und einfach die kritischen Bereiche der Emission ermittelt und die Auswirkung der Änderung von Verfahrensparametern auf diese quantitativ bestimmt werden können.

Daher war es das Ziel, eine Labormethode zu entwickeln, die unter simulierten praktischen Bedingungen quantitative Daten über den Verlauf der Fluorentbindung liefert. Dazu zählen die gesamte abgegebene Fluormenge und die Abgabegeschwindigkeit pro Zeiteinheit dCF/dt über dem gesamten Emissionsverlauf (Emissionsprofil).

Eine echte kontinuierliche Bestimmung scheidet praktisch an den außerordentlich kleinen emittierten Fluormengen. Dies soll das nachfolgende Beispiel verdeutlichen:

Bei der Verwendung einer Eichprobe mit 0,02 Gew.-% Fluorausgangsgelb und 25 g Einwaage werden bei der Annahme einer 50 %igen Fluoremission ca. 2,5 mg Fluor in Freiheit gesetzt. Bei Zugrundelegen einer Brenndauer von 40 h ergibt das eine Emission von ca. 0,001 mg/min. Zum Nachweis in Lösung muß das im wesentlichen als HF und SiF₄ entweichende Fluor durch Absorption in NaOH-Lösung (Impinger-Verfahren [9]) aus dem Abgas abgetrennt werden. Bei einer Lösungsmittelmenge von 100 ml können mit einer fluorspezifischen Elektrode noch 0,005 mg F⁻ sicher identifiziert werden. Das bedeutet, daß selbst bei einer angenommenen gleichmäßigen Fluorabgabe mindestens fünf Minuten lang gesammelt werden muß. Da die Emission praktisch jedoch bei Null beginnt, ein Maximum durchläuft und wieder auf Null zurückgeht, müssen die Probenahmezeiten dem angepaßt werden.

Darüber hinaus ist eine kontinuierliche Bestimmung in einer Durchflußzelle mit fluorspezifischen Elektroden auch wegen der relativ langen Einstellzeiten dieser Elektroden nicht möglich. Probemessungen ergaben in Abhängigkeit von der Konzentration Zeiten von 2 min bis 30 min. Sollen Fluoremissionen unter praxisnahen Bedingungen untersucht werden, so müssen Bestimmungen infolge der langen Brennzeiten auch außerhalb der Laborzeiten möglich sein. Die sicherste Lösung bietet eine Trennung der Probenahme, die ohne weiteres automatisch (und vorgeprogrammierbar) arbeiten kann, von der Analytik. Dadurch wird

*) Dr. H. Schmidt und Prof. Dr. H. Scholze, Institut für Silicatforschung der Fraunhofer-Gesellschaft, Neunerplatz 2, D-8700 Würzburg

noch ein weiterer Vorteil erzielt: Die Probenahme kann in kürzeren Zeitabständen durchgeführt werden, als dies durch die Einstellzeit der Elektroden bedingt möglich wäre. Das ist besonders bei kleinen, sich rasch ändernden Konzentrationen zum Erhalt einer ausreichenden Zahl von Meßpunkten wichtig. Als Brenneinrichtung eignet sich ein Röhrenofen, bei dem möglichst praxisnahe Bedingungen (Brennkurve, Ofenatmosphäre) eingestellt werden können. Um insbesondere bei Schnellbränden Brennkurven (z. B. Eintritt in die Feuerzone, Kühlung) exakt nachfahren zu können, muß ein derartiger Ofen eine überdimensionierte Heizung und eine Kühlung besitzen.

3. Ergebnisse

3.1. Analytik des Brandes

3.1.1. Beschreibung der Methode und der Anlage

Bild 1 zeigt schematisch den Aufbau der Anlage. In einer Gasversorgungsanlage werden Art und Menge (Strömungsgeschwindigkeit) eines synthetischen Rauchgases hergestellt und in den Ofen geleitet. Der Ofen mit der Probe wird durch ein Programmregelwerk mit einem frei wählbaren Temperatur-Zeit-Profil (TZ-Profil, z. B. industrielle Brennkurve) gesteuert. Die Rauchgase werden über den Probensammler, der durch den Programmgeber geregelt wird, den jeweiligen Adsorptionsfallen zugeführt. Hier muß infolge der kleinen Mengen an Fluor das gesamte anfallende Rauchgas verwendet werden.

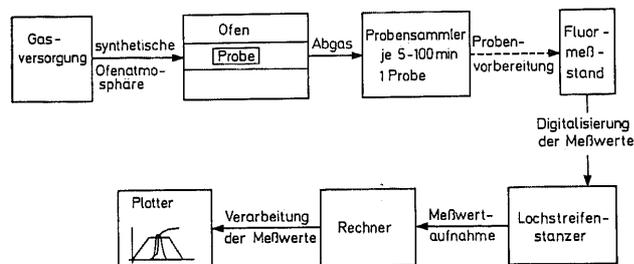
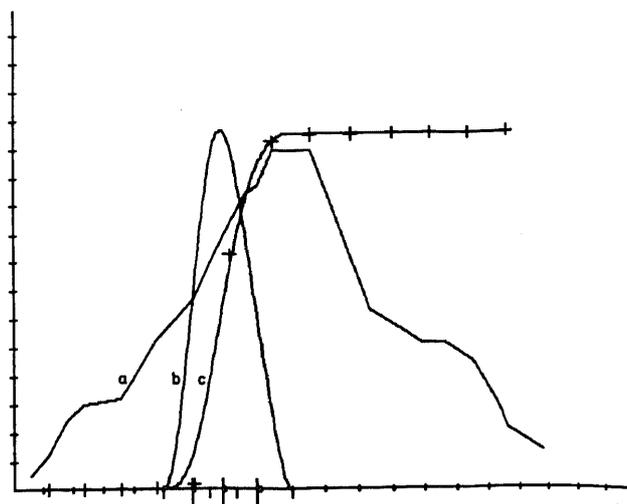


Bild 1. Prinzip der Anlage zur Fluorbestimmung eines keramischen Brandes

Alle Gasleitungen einschließlich des Verteilers sind zur Vermeidung von Taupunktunterschreitungen heizbar. Als Material wird Teflon verwendet. Nach Standardisieren der Proben werden die F-Gehalte mittels des Elektrodenmeßstandes bestimmt und auf Lochstreifen gespeichert. Die Lochstreifen enthalten außerdem alle weiteren wichtigen Kenndaten (Probennummer, TZ-Profil, Atmosphärenzusammensetzung, Ausgangsgehalt der Probe an Fluor usw.). Die Auswertung der Lochstreifen erfolgt über einen Rechner. Bild 2 zeigt den Rechnerausdruck eines Emissionsprofils mit allen wichtigen Kenndaten. Aus dieser Darstellung ist sofort zu entnehmen: Gesamtmenge an freigesetztem Fluor, Verlauf der Emission in Relation zur Brennkurve, Temperatur der maximalen Fluoremission, Bereich der Hauptemission, Beginn und Ende der Emission. Dadurch ist es möglich, über den Gesamtbetrag des emittierten Fluors hinaus noch weitere quantitative Daten über das Emissionsverhalten bzw. den Einfluß geänderter Brennbedingungen zu erfassen. Mit Hilfe einer geeigneten Software können verschiedene Brände miteinander verglichen und Zusammenhänge grafisch dargestellt werden.

3.1.2. Einflußgröße auf die Meßgenauigkeit

Entscheidend für die Aussagefähigkeit der Methode ist die analytische Genauigkeit der Verfahren. Zunächst muß geklärt sein, daß bei der Bildung der Summe zwischen ausgetriebenem Fluor und Restfluor des Scherbens die Mindestanforderung betreffend die Höhe der Gesamtwiederfindungsraten erfüllt ist. Sie lagen in den untersuchten Fällen nie unter 90 %, was angesichts der mitunter sehr niedrigen Ausgangsgehalte der eingesetzten Produkte (bis zu 0,02 Gew.-% Fluor) und bei der Zerteilung in ca. 25 Meßpunkte bei einer maximal möglichen Einwaage von 25 g ein ausreichender Wert ist. Für die Beurteilung des Emissionsverhaltens ist jedoch ausschlaggebend, daß der tatsächliche Verlauf am Ort der Probe mit dem gemessenen identisch ist. Diese Frage läßt sich nicht mit letzter Sicherheit klären, jedoch kann gute Reproduzierbarkeit als ein Hinweis auf ungestörten Emis-



MITTLERER QUADRATISCHER FEHLER:
SIGMA= 0.132E 02

MAXIMUM DER ABLEITUNG:
X(YMAX)= 693.934
YMAX = 0.253E 01
DYMAX = 0.134E 00

HALBWERTSBRITTE:
HWB= 198.111

WERTE DER SUMMENKURVE:
XH1= 595.007 SH1= 0.450E 02
XH2= 793.118 SH2= 0.453E 03
SH2-SH1= 0.407E 03

SKALENFAKTOR:
X-ACHSE : 2000.000
ABLEITUNG : 0.400E 01
SUMMENKURVE: 0.800E 03
TEMPERATUR : 2000

Bild 2. Originalrechnerausdruck eines Modellbrandes. a = Brennkurve (TZ-Profil). b = Differenzierte Kurve (Fluoremissionsprofil). c = Summenkurve des emittierten Fluors. Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten aufgetragen (volle Länge = 2000 min). Die Ordinate enthält drei Skalen: Die Temperaturskala für Kurve a (volle Länge = 2000 °C), die Fluoremissionsgeschwindigkeit für die abgeleitete Kurve b (volle Länge = 0,4 mol F/min · 10³) und die emittierte Fluormenge für die Summenkurve c (volle Länge = 0,8 mol F · 10³). Diese Werte können dem Block „Skalenfaktor“ entnommen werden. Die Kreuze bedeuten Meßwerte. Weiterhin können den Blöcken „Maximum der Ableitung“ und „Halbwertsbreite“ Daten über Lage, Maximum, Halbwertsbreite und Symmetrie der abgeleiteten Kurve entnommen werden.

sionsverlauf betrachtet werden. Da Störungen des Profils auf dem Weg von der Probe zur Absorptionsfalle stattfinden müssen, sollten sich, wenn überhaupt, Rohrmaterial und atmosphärische Bedingungen bemerkbar machen. Vergleich zwischen verschiedenen Rohrmaterialien des Ofenraums (Pythagoras, Alsinat, Platin) ergeben in Abwesenheit von Wasserdampf in der Ofenatmosphäre identische Profile; mit zunehmenden Wasserdampfgehalten weisen jedoch Pythagoras und Alsinat starke Abweichungen von Pt auf (Bild 3). Dabei zeigen die keramischen Materialien deutlich Schwanzbildung. Daraus kann auf einen verzögerten Abtransport des Fluors aus dem Probenraum bzw. dem Leitungssystem geschlossen werden (chromatografischer Effekt). Bei mehrfacher Verwendung des Pt-Rohres ohne zwischengeschaltete Reinigung zeigt das Profil auch hier Ansätze zur Schwanzbildung. Das Rohr hat an den kälteren Teilen deutliche weiße, sehr feinkörnige Niederschläge (analysiert: SiO₂). Sorgfältiges Entfernen ergibt wieder die Ausgangsprofile (a in Bild 3).

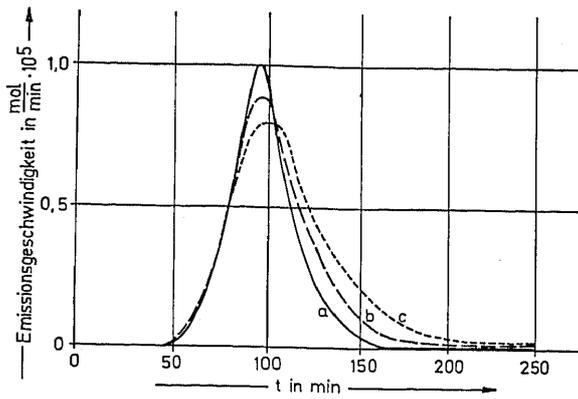


Bild 3. Emissionsprofile eines Modellbrandes unter Verwendung verschiedener Rohrmaterialien bei sonst konstanten Bedingungen bei 10 Vol.-% Wasserdampf in der Ofenatmosphäre. a = Platin, b = Alsint, c = Pythagoras

Da zu dieser SiO_2 -Ausbildung offensichtlich H_2O notwendig ist, liegt der Schluß nahe, daß der Belag durch hydrolytischen Zerfall von SiF_4 ($\text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 4 \text{HF}$) erfolgt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit des Verwendens von Pt als Rohrmaterial, wenn in Anwesenheit von Wasserdampf gearbeitet wird. Der Unterschied zu den anderen Rohrmaterialien wird auf die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit zurückgeführt, rauhe (= große) Oberflächen sollten vermieden werden.

3.2. Fluorbestimmungen in Feststoffen

Bei der Überprüfung der pyrohydrolytischen Aufschlußmethode [11] und anschließender Konzentrationsbestimmung mit einer fluorspezifischen Elektrode mit Hilfe von Testgemischen (SiO_2 p.a. und CaF_2 p.a., 0,4 bis 0,01 Gew.-% Fluorgehalt) wurden insbesondere bei Bestimmungen im niedrigen Konzentrationsbereich erhebliche Streuungen festgestellt:

Bei der Ermittlung der Wiederfindungsrate r_w eines Testgemisches mit 0,01 Gew.-% F-Gehalt ergaben drei aufeinanderfolgende Bestimmungen: $r_w = 130,2\%$, $96,7\%$ und $97,2\%$. Einige Tage später wurde die Messung mit zwei Bestimmungen wiederholt: Es wurden $r_w = 130,1\%$ und $96,6\%$ gefunden. Eine Überprüfung ergab, daß jeweils zuvor eine Bestimmung einer Probe mit 0,4 Gew.-% Fluor erfolgt war. Dabei war aber jedesmal bis zur Nachweisgrenze der Elektroden eluiert worden. Eine Meßreihe nach 5 h Spülung der Apparatur (Durchdestillation von Wasser) ergab folgende Werte: $r_w = 91,1\%$, $98,5\%$ und $96,7\%$. Auffallend ist hier der zu niedrige erste Wert.

Diese Ergebnisse lassen auf einen Gedächtnis (Memory-)effekt in der Apparatur schließen. Es kann hier wohl eine Art Wechselwirkung von HF an der Glaswand (gegebenenfalls an dünnen Überzügen aus SiO_2) die Ursache sein. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Bestimmung von Fluor in keramischen Massen gemacht. Auch hier sind besonders dann zu große Fluorgehalte gemessen worden, wenn auf eine Bestimmung mit relativ hohem Fluorgehalt eine solche mit relativ kleinem Gehalt (z. B. gebrannte Scherben) folgte. Als Ausweg bot sich die Bestimmung von drei bis vier Proben an, wobei die beiden letzten jeweils ausreichende Konstanz ergaben („Formatieren“ der Apparatur).

Bei der quantitativen Bestimmung des Eluationsvorganges zeigte sich auch hier (Bild 4) die Neigung zur Schwanzbildung. Charakteristisch ist der steile Abfall und der anschließend sehr flach verlaufende Schwanz, der eine außerordentlich langsam verlaufende Resteluation anzeigt. Die Versuche wurden jeweils an der Nachweisgrenze abgebrochen. Eine weitere Eluation ist insbesondere bei Proben, die nahe der Nachweisgrenze liegen, infolge der Verdünnung durch die überdestillierte Wassermenge sinnlos. Gute Erfolge wurden mit der Formatierung der Apparatur (wie oben angedeutet) erzielt, bei der bis zur Konstanz der Resultate gemessen wurde. In der Regel reichten drei Bestimmungen aus, wobei die erste verworfen wurde.

Die Profile zeigen, daß die Schwanzbildung bei hohen Konzentrationen relativ gesehen wesentlich kleiner, absolut aber größer ist. Folgt dann eine Messung mit niedrigem F-Gehalt auf eine solche mit hohem, wird die noch absorbierte Restmenge addiert, und das Ergebnis fällt zu hoch aus. Wird die Apparatur weitgehend fluorfrei gespült, bleibt bei der ersten Bestimmung ein Teil des Fluors restabsorbiert, und ein zu niedriges Ergebnis ist die Folge.

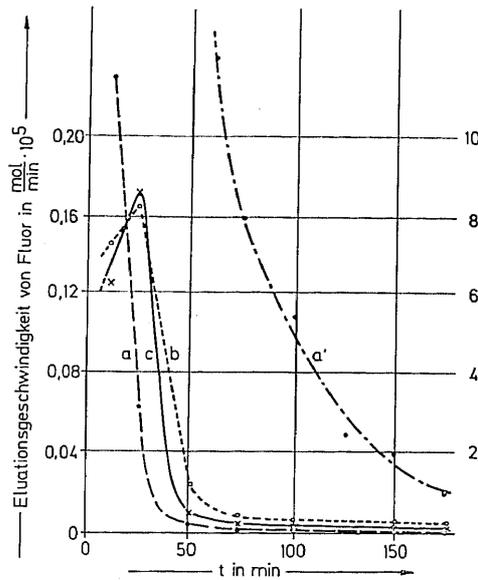


Bild 4. Eluationsprofile des Fluors beim Aufschluß fluorhaltiger Feststoffe in der Pyrohydrolyseapparatur. a = Synthetische Probe mit 0,4 Gew.-% Ausgangsgehalt an Fluor, rechter Maßstab; a' = wie a, doch linker Maßstab ist gültig; b = Probe mit 0,01 Gew.-% Ausgangsgehalt, Bestimmung erfolgte im Anschluß an a, linker Maßstab; c = Probe mit 0,01 Gew.-% Ausgangsgehalt, Bestimmung erfolgte im Anschluß an b, linker Maßstab

4. Praktische Hinweise

Die Automatisierbarkeit von Fluorbestimmungen aus Gasen wird begrenzt durch die sehr langen Einstellzeiten bei Messungen in kleinen Konzentrationsbereichen. Selbst bei schrittweisem Betrieb können hier bei sich rasch verändernden Konzentrationen erhebliche Fehlmessungen resultieren, falls dieser Punkt nicht genügend beachtet wird. Hinzu kommt, daß bei Alterung der Elektroden sich dies auch in verlängerten Einstellzeiten äußert. Für Meßprobleme, bei denen solche Störungen ausgeschlossen werden müssen, muß Probenahme von Analytik getrennt werden.

Als Rohrmaterial hat sich Platin als geeignet erwiesen. Keramische Materialien neigen zu Memoryeffekten und zur Verfälschung der Analytik. Sie sollten daher möglichst vermieden werden.

Beim pyrohydrolytischen Aufschluß können ebenfalls Memoryeffekte auftreten. Sie machen sich bei Bestimmungen von Proben mit sehr niedrigen Fluorgehalten im Analyseergebnis bemerkbar. Ein „Formatieren“ der Apparatur durch ein bis zwei zu verwerfende Vorlaufbestimmungen ist dann notwendig.

5. Literatur

- [1] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnlicher Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz [BImSchG]) vom 15. 3. 1974 BGBl. I. Nr. 27 vom 21. 3. 1974, S. 721–743
- [2] Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft). Gem. Min. Bl. Nr. 24 vom 28. 8. 1974, S. 425–452
- [3] P. Hermann: Zur chemischen Analyse geringer Fluorgehalte in Feststoffen und bei Emissionsmessungen. Ziegelind. 4 (1975) S. 142–145
- [4] F. Bonomi und M. T. Francardi: Determinazione rapida mediante elettro specifico del contenuto di fluoro nei materiali interessanti l'industria del cemento. Il cemento I (1975) S. 25–34
- [5] P. B. Adams und J. P. Williams: Fluoride analysis of glasses and silicate materials by pyrohydrolysis. J. Amer. Ceram. Soc. 41 (1958) S. 377–380
- [6] H. Lehmann, H. F. W. Locher und H. M. v. Seebach: Die Bestimmung des Fluors in Rohstoffen, Klinkern und Stäuben der Zementindustrie. Tonind.-Ztg. Keram. Rdsch. 89 (1965) S. 49–54

- [7] W. Oelschläger: Zur Bestimmung kleinster Fluormengen. Z. anal. Chem. **191** (1962) S. 408—416
- [8] VDI-Richtlinien 2452, Blatt 1 (Entwurf): Messung von Immissionen: Messen der Gesamt-Fluoridionen-Konzentration; Impingerverfahren; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1976
- [9] VDI-Richtlinien 2452, Blatt 2, Messung gasförmiger Immissionen: Messen der Fluorionen-Konzentration; Silberkugel-Sorptionsverfahren; Vorabscheidung und elektrometrischer Nachweis; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1975
- [10] VDI-Richtlinien 2470, Blatt 1: Messung gasförmiger Emissionen; Messen gasförmiger Fluorverbindungen; Absorptionsverfahren; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1975
- [11] H. Dohr, P. Hermann und H. M. v. Seebach: Bestimmung kleiner Fluormengen in Feststoffen. Technische Überwachung **7** (1966) S. 339—342

Teile dieser Arbeit wurden dankenswerterweise über die Deutsche Keramische Gesellschaft aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie unterstützt.

Die Verfasser danken Frau M. Stohrer für die zuverlässige Durchführung der analytischen Arbeiten.

Eingegangen am 23. 11. 1977

DEC A 5256 / A 68 / A 12
DK 546.284 — 31.002.3 : 666.3
Ber. Dt. Keram. Ges. **55** (1978) Nr. 2

Zur Situation auf dem Gebiet der SiO₂-Rohstoffe für die keramische Industrie

Rudolf Weiss *)

Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Quarzwerke GmbH, Frechen

Erweiterte Fassung eines Vortrags anl. der DKG-Jahrestagung am 1. 10. 1975 in Luxemburg

H. Lehmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Verbindung SiO₂ gehört in natürlicher bzw. synthetischer Ausbildung mit den Modifikationen Quarz bzw. Cristobalit zu den wichtigen Rohstoffen der Keramik. Wirtschaftlich nutzbare Lagerstätten von Quarzgesteinen haben sich in fast allen Perioden der Erdgeschichte

gebildet. Besonders groß ist die Vielfältigkeit der Genese der verschiedenen Quarzvorkommen. Es wird ein Überblick über die Lagerstätten der SiO₂-Rohstoffe der Bundesrepublik Deutschland gegeben. Wichtige Stoffdaten der verschiedenen Rohstofftypen werden erläutert.

The situation regarding silicious raw materials for the ceramic industry

SiO₂, whether natural or synthetic, in its modifications as quartz or cristobalite is one of the important raw materials for the ceramics industry. There is hardly any period in the geological history of the Earth in which quartz rocks have not formed that are useful to the

economy. The formation of different deposits of quartz is particularly varied. The author surveys the SiO₂ deposits in the German Federal Republic. Important data for different types of raw material are given.

Situation dans le domaine des matières premières à base de SiO₂, destinées à l'industrie céramique

Sous sa forme naturelle ou synthétique, le composé SiO₂ constitue avec ses modifications quartz et cristobalite l'une des matières premières les plus importantes de l'industrie céramique. Des gisements de roches quartzieuses exploitables se sont formés au cours de pratiquement toutes les ères géologiques. La genèse des divers

gisements de quartz est multiforme. Les gisements de matières premières à base de SiO₂, situés en Allemagne fédérale, sont passés en revue. Les caractéristiques importantes des divers types de matières premières sont exposées.

1. Einordnung und Gruppierung von SiO₂-Rohstoffen

Kieselsäure und Tonerde gehören zu den wichtigen Rohstoffen der Keramik, wobei SiO₂ als sogenannte freie oder gebundene Kieselsäure vorliegen kann. Beide Möglichkeiten treten vielfach gleichzeitig nebeneinander auf. Die Vielzahl der SiO₂-Rohstoffe läßt eine Einordnung nach sehr unterschiedlichen Kriterien zu. Hierzu zählen u. a.:

Geologische Einordnung nach Alter bzw. Entstehungsart;
Petrographische Einordnung nach Fest- oder Lockergesteinen;
Einordnung nach mineralogischem Aufbau mit Unterscheidung zwischen freier und gebundener Kieselsäure;
Einteilung nach chemischer Zusammensetzung;
Einordnung nach der Höhe des Anteils an SiO₂ bzw. an Verunreinigungen;

Einteilung in natürliche und synthetische Kieselsäure-Quellen, z. B. Quarz, Cristobalit, Kieselglas, gefällte Kieselsäuren;
Einteilung nach Kornklassen in Quarz-Kiese, -Sande und -Mehle;
Einteilung nach Art des Verwendungszwecks, z. B. als Massen- oder Glasur-Rohstoff;

Einteilung nach Wirkung und Funktion als Rohstoff, z. B. in der Masse (Quarzmehl, Cristobalit), Füllstoff, z. B. in Gießharzsystemen (Quarzmehl-Quarzgut-mehl), Hilfsstoff, z. B. als Strahlmittel bei der Bearbeitung von quarzhaltigen Bauteilen oder als Formgrundstoff (Quarzsand) in der Gießerei.

Eine mögliche Gliederung der SiO₂-Rohstoffe wird in Tabelle 1 vorgenommen, wobei in der Gruppe A Rohstoffquellen mit einem SiO₂-Gehalt > 90 % und in der Gruppe B solche mit SiO₂-Gehalten < 90 % erfaßt werden. Da im allgemeinen in der Praxis nur Rohstoffe mit einem SiO₂-Gehalt > 90 % als SiO₂-Rohstoffe bezeichnet werden, sollen ausschließlich diese erörtert werden. Tabelle 2 nimmt eine Eingruppierung der wichtigsten Lagerstätten von SiO₂-Rohstoffen nach geologischen Gesichtspunkten vor.

*) Dr. R. Weiss, Zentrallaboratorium und Technikum der Quarzwerke GmbH, Postfach 17 80, D-5020 Frechen