

HVG-Mitteilung Nr. 2105

Herstellung und Eigenschaften von BaCO_3 und SrCO_3 - Glasrohstoffe mit Zukunft?

T. Oehmigen, Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co. KG, Hannover

Vortrag im Fachausschuss III der DGG am 15.3.06 in Limburg

1. Einleitung

BaCO_3 und SrCO_3 sind bedeutende Rohstoffe für Gläser wie beispielsweise bleifreies Sockelglas für Glühbirnen, Kristallglas, optisches Glas, Pharmaglas oder weitere Spezialgläser. Bei der Herstellung neuer Gläser unter Verwendung von BaCO_3 und SrCO_3 sind die Anforderungen an diese Rohstoffe gestiegen. Neue Anwendungen finden BaCO_3 und SrCO_3 bei der Herstellung von LCD-Glas und PDP-Glas. Deutlich zurückgegangen ist der Weltbedarf beider Verbindungen durch die Reduzierung der Produktion von konventionellen Fernsehgläsern. Weitere Anwendungen für diese Karbonate außerhalb der Glasindustrie liegen in der Ziegelindustrie, der chemischen Industrie, in Zinkelektrolysen, bei der Produktion von Ferriten, zur Herstellung von Glasuren und Email und in der Pyrotechnik. In ständigen Entwicklungen wurde der Herstellprozess von BaCO_3 und SrCO_3 optimiert, um die aktuellen Anforderungen der Glasindustrie zu erfüllen.

2. Rohstoffe

Als Rohstoffe zur Herstellung von BaCO_3 und SrCO_3 dienen Baryt (natürliches Bariumsulfat) und Cölestin (natürliches Strontiumsulfat). Während Baryt in großen Mengen und guter Qualität in Asien vorkommt, wird Cölestin hauptsächlich in Europa und Mexiko abgebaut. Die Rohstoffe Witherit (natürliches BaCO_3) und Strontianit (natürliches SrCO_3) sind praktisch ohne Bedeutung.

2.1 Rohstoffe für die Herstellung von Bariumcarbonat

Der Name des Baryts leitet sich ab aus dem griechischen Wort "barys" für "schwer". Baryt hat eine Dichte von $4,5 \text{ g/cm}^3$ und ist auch als "Schwerspat" bekannt. Er ist jedoch mit einer Mohshärte von 3 bis 3,5 ein weiches Mineral, das farblos sein kann, meist aber farbig vorliegt. Baryt zeichnet sich durch seine hohe Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen aus.

Die Bildung des Baryts erfolgte meist hydrothermal, meist in Gangvorkommen, aber auch in stratiformen Lagerstätten. Größere Vorkommen an Baryt gibt es in China, Indien, Mexiko, Kasachstan, den USA, Marokko und der Türkei. Gefördert wird aber auch in vielen weiteren Ländern wie Deutschland, Großbritannien, Frankreich (Bild 1), Polen und Bulgarien.

Die Lagerstätten werden meist unter Tage abgebaut, durch Bohren, Sprengen und Fördern, in wenigen großen Lagerstätten auch im Tagebau. Das Erz wird je nach Verwachsung und Einsatzgebiet durch Handklauben und Dichtentrennung mittels Setzmaschinen, Sortierspiralen, Herden etc. angereichert. In einigen Fällen werden auch Flotationsverfahren angewendet.



Bild 1: Barytabbau in Frankreich.

2.2 Rohstoffe für die Herstellung von Strontiumcarbonat

Der Name des Cölestin leitet sich vom lateinischen Wort für Himmelblau "coelestis" ab. Das Strontium–Mineral gehört zur Mineralklasse der Sulfate und kristallisiert (wie auch Baryt) im orthorhombischen Kristallsystem. Die Dichte beträgt $3,95 \text{ g/cm}^3$ bei einer Mohshärte zwischen 3 und 3,5. Es ist entweder farblos, weiß, gelblich oder blau.

Die Bildung des Cölestins erfolgte häufig in Klüften und Hohlräumen von Sedimentgesteinen (Kalksteine, Mergel) zusammen mit Halit, Anhydrit oder Gips. Weniger oft ist es in hydrothermalen Gängen und in Blasenräumen vulkanischer Gesteine zu finden. Die wichtigsten Cölestinvorkommen liegen in Mexico, Spanien, der Türkei, China und dem Iran, weitere in Marokko, Algerien und Tunesien. In Mexico und China wird der Cölestin fast ausschließlich unter Tage in flöz- und gangartigen ein bis wenige Meter mächtigen Vorkommen durch Bohren und Sprengen sowie überwiegend manuelle Förderung aus Stollenbetrieben herausgebracht.

In Spanien, der Türkei und Marokko und teilweise auch im Iran wird der Cölestin fast ausschließlich im Tagebau durch Bohren und Sprengen sowie durch Lösen mittels Baggern und Hydraulikhämmern gewonnen. Die Anreicherung geschieht meistens durch Klauben, teilweise auch durch Dichtentrennung, vergleichbar mit der Gewinnung von Baryt. Nur in einem Fall (Solvay's Escuzar Mine in Spanien, siehe Bild 2) wird Cölestin durch Flotation angereichert, um höchste und sehr gleichmäßige Reinheiten zu erzielen.

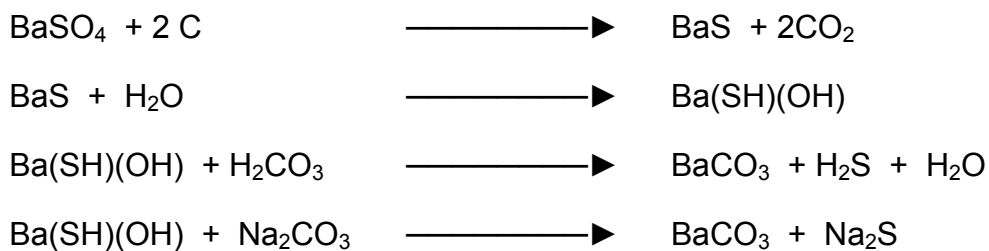


Bild 2: Cölestinabbau in Spanien.

3. Herstellungsprozesse

3.1 Bariumcarbonat

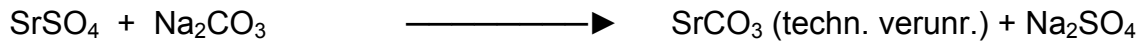
Üblicherweise werden die unlöslichen Sulfate mit Kohle bei Temperaturen über 1000°C im Drehrohrofen reduziert, in Wasser gelöst und anschließend chemisch gefällt:



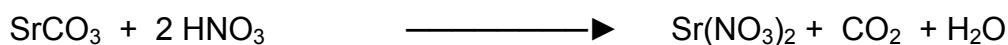
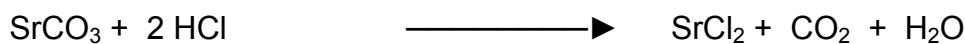
Die chemische Fällung zu den Karbonaten kann sowohl durch Zugabe von Kohlensäure als auch durch Addition anderer löslicher Karbonate erfolgen. Entsprechend den Fällbedingungen resultieren chemische Verunreinigungen in deutlich unterschiedlichen Anteilen in den Endprodukten. Der entstehende Schwefelwasserstoff bei der Fällung mit natürlichem CO₂ wird in einer Folgereaktion, dem Claus-Prozess, zu elementarem Schwefel umgewandelt.

3.2 Strontiumcarbonat

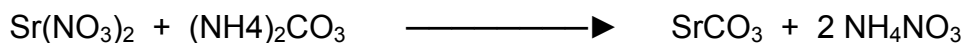
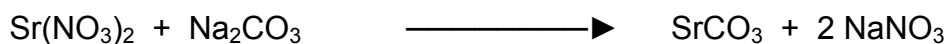
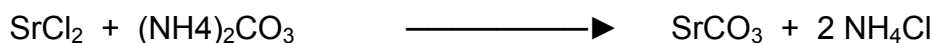
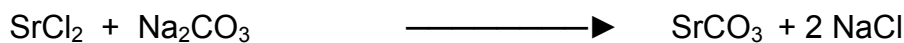
Die Herstellung von Strontiumcarbonat kann nach dem gleichen Verfahren wie die Herstellung von Bariumcarbonat erfolgen. Daneben gibt es jedoch noch ein weiteres wichtiges Verfahren, die Umsetzung mit Soda- oder Ammoniumcarbonatlösungen und anschließender Reinigung. Der Verfahrensweg ist im Folgenden dargestellt.



Reinigung :



Erneute Fällung :



Der entscheidende Vorteil dieser Herstellung im Vergleich zum Reduktionsverfahren besteht darin, dass im Endprodukt keine schwefelhaltigen Verunreinigungen auftreten (Gesamtschwefelgehalt ist kleiner als 100 ppm). Demgegenüber stehen folgende Nachteile:

- hohe Chlorid- oder Nitrat-Gehalte (5000 – 10000 ppm) je nach Reinigung,
- erhöhte Na₂O oder NH₄⁺- Gehalte in den Endprodukten (1500 – 5000 ppm) je nach Fällbedingungen,
- grobe Körnung und hoher Siebrückstand bei den analysierten Produkten und
- höhere Produktionskosten.

4. Einsatzformen

BaCO₃ und SrCO₃ werden in der Glasindustrie in Form von Pulver (Bild 3) und Granulat (Bild 4) eingesetzt, wobei sich Pulver und Granulat in der chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Weitere Unterschiede werden im Schmelzverhalten und beim Mischen und Einlegen beobachtet.

4.1 Pulver

Die Korngrößenverteilung von BaCO₃ und SrCO₃-Pulvern ist abhängig von den Fällbedingungen :

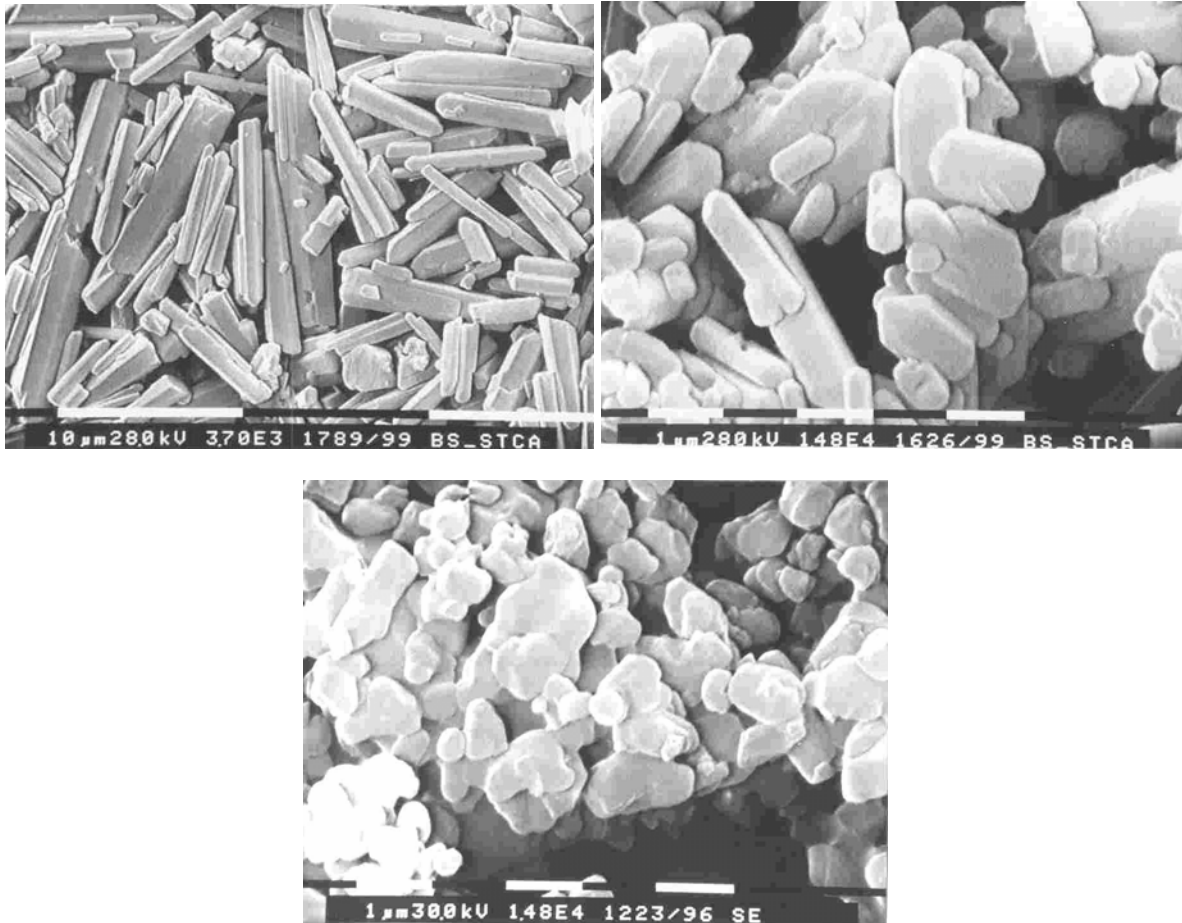


Bild 3: Bariumcarbonat als Pulver.

- Fällung mit natürlicher Kohlensäure,
- Fällung mit CO_2 aus anderen Quellen (bspw. durch thermische Zersetzung von CaCO_3),
- Fällung mit Na_2CO_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,
- Konzentration der Lauge und des Gases.

4.2 Granulate

Bei den Granulaten muss zwischen Glüh- und Pressgranulaten unterschieden werden.

Bei thermischen Granulaten hängt die Stabilität der Körnung (Härte) vom Primärkorn bei der Fällung, dem Additivzusatz und der Temperatur bei der Granulierung ab. Des Weiteren ist die Qualität des Granulates hinsichtlich der Körnung von der Vorbehandlung bei der Beschickung der Granuliertrommel abhängig. Verunreinigungen mit Feuerfestmaterial können auftreten, wenn die Trommel mit feuerfesten Al_2O_3 -haltigen Steinen ausgemauert ist. Solvay verwendet Granuliertrommeln, in denen ein Granulat ohne Feuerfestverunreinigungen hergestellt wird.

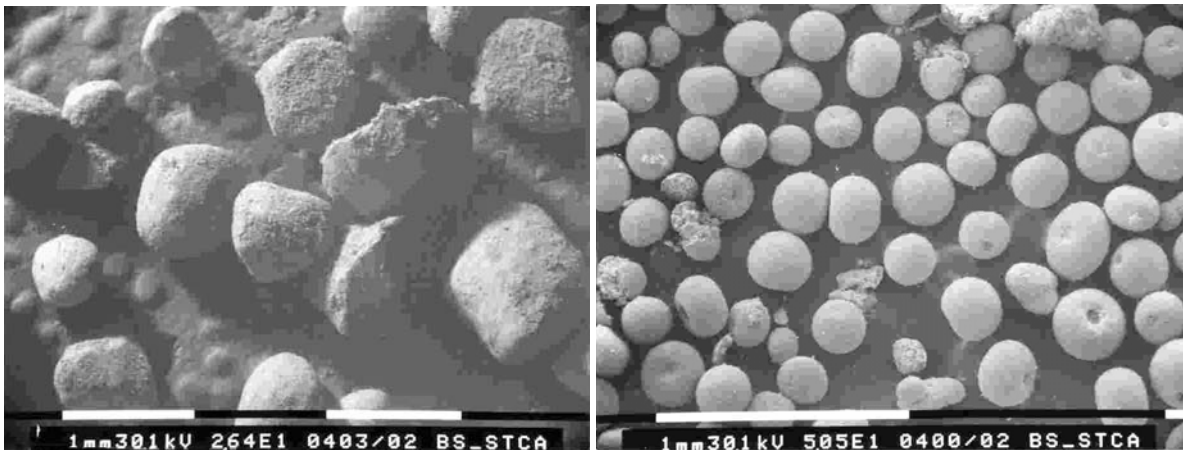


Bild 4: Bariumcarbonat als Granulat.

Beim Pressgranulat wird BaCO_3 - oder SrCO_3 -Pulver zwischen zwei Walzwerken zu einem Granulat mechanisch zusammengepresst. Generell ist das Pressgranulat deutlich weicher als ein thermisches Granulat und weist somit einen wesentlich höheren Abrieb auf. In Abhängigkeit vom Pressverfahren, Primärkorn und Additivzusatz können sich Pressgranulate auch hinsichtlich Ihrer Härte und Korngrößenverteilung stark unterscheiden. Hinsichtlich der chemischen Verunreinigungen sind Pressgranulate mit den Pulvertypen zu vergleichen.

Chemisch treten bei Pulver- und Pressgranulaten Sulfid (S^{2-}), Sulfit (SO_3^{2-}) und Sulfat (SO_4^{2-}) als Hauptverunreinigung auf, während bei thermischen Granulaten Sulfat (SO_4^{2-}) der größte Nebenbestandteil ist. In Abhängigkeit von der Herstellung und Zusammensetzung des Glases können hohe Schwefelverunreinigungen zu Problemen bei der Produktion führen (Läuterung, Blasenbildung, Verfärbung durch reduktive Wirkung von Sulfid).

4.3 Vergleich von Glühgranulat und Pulver

Folgende Unterschiede der chemischen Verunreinigungen von thermischem Granulat und Pulver sollten bei Herstellung von Spezialgläsern beachtet werden.

- höhere Fe_2O_3 Gehalte,
- höhere Na_2O Gehalte,
- Verunreinigungen durch Additive (können auch organische Bestandteile sein),
- höhere Anteile an Metallen und
- Feuerfestmaterial (Al_2O_3 -haltige, schwer aufschmelzbare Partikel).

5. Toxizität

BaCO_3 ist gesundheitsschädlich und kennzeichnungspflichtig. Die Toxizität von BaCO_3 beruht auf der Tatsache, dass sich BaCO_3 in der Magensäure auflöst und sich lösliches BaCl_2 bildet. Die Ba^{2+} -Ionen gelangen in den Blutkreislauf und reagieren mit Sulfaten aus den Zellen zu unlöslichem BaSO_4 . Der Sulfathaushalt im menschlichen und tierischen

Körper kommt somit aus dem Gleichgewicht. Durch Sulfatmangel im Kreislauf kann ein Herz-Kreislaufstillstand resultieren.

Wird BaCO_3 in größeren Mengen verschluckt, gibt man der betroffenen Person unmittelbar nach dem Verschlucken ausreichend Na_2SO_4 -Lösung zu trinken, so dass sich im Magen unlösliches BaSO_4 bildet. BaSO_4 wird auch als Röntgenkontrastmittel verwendet und aus dem Körper nach kurzer Zeit wieder ausgeschieden. Es ergeben sich im Vergleich zu Blei keine Folgeschäden.

SrCO_3 ist nicht toxisch, soweit die Verunreinigungen mit BaCO_3 gering sind. Strontiumverbindungen werden als Medikament gegen Osteoporose eingesetzt.

6. Ausblick und Zusammenfassung

In jüngster Zeit haben sich für BaCO_3 und SrCO_3 bei Produktion von LCD-Gläsern, PDP-Gläsern sowie in Kristallgläsern und im Sockelglas für Lampen neue Anwendungen ergeben. Demgegenüber steht ein starker Rückgang bei der Produktion von konventionellen CRT-Fernsehläsern.

Das Reduktionsverfahren zur Herstellung von BaCO_3 und SrCO_3 liefert beste Ergebnisse in Bezug auf Rohstoffverfügbarkeit, Wirtschaftlichkeit und Qualität der Barium- und Strontiumcarbonate. In Deutschland (Werk Hönningen) werden BaCO_3 - und SrCO_3 -Typen für alle Anwendungen hergestellt. Karbonate aus dem Reduktionsverfahren können die hohen Anforderungen hinsichtlich Qualität und Preis bei den modernen Produktionsverfahren der Glasindustrie erfüllen. Für neue Gläser sollte eine individuelle Prüfung erfolgen, welche Typen für das zu produzierende Glas am besten geeignet sind. Ohne weltweite Produktion von Fernsehglas werden BaCO_3 und SrCO_3 trotz der Entwicklung neuer Gläser unter Verwendung von BaO und SrO zu Spezialchemikalien mit deutlich höherem Preisniveau.

