

# HVG-Mitteilung Nr. 2169

## Entfärben weißer Gläser mit Selen

Hayo Müller-Simon,  
Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie,  
Offenbach

### 1 Einleitung

Mit Selen können in Gläsern rote oder bronzene Farbtöne erzeugt werden. Bronzetöne finden im Architektur- oder Automobilbereich Anwendung, während der rötliche Farbton in Behältergläsern genutzt wird, um den grünen Farbstich durch Eisenverunreinigungen zu kompensieren. Die Wirksamkeit von Selen für die Färbung bzw. Entfärbung ist von einer Reihe von Parametern abhängig [1–3]:

- die thermodynamische Stabilität des Selenträgers
- die Einschmelzbedingungen
  - Scherbenanteil
  - Redoxzustand der Atmosphäre
  - Redoxzustand des Gemenges
- die Bedingungen in der Glasschmelze
  - Redoxzustand
  - Wechselwirkung mit anderen polyvalenten Elementen.

Diese Parameter lassen sich in der industriellen Glasproduktion häufig nicht stabil halten. Ein grundlegendes Problem der Färbung bzw. Entfärbung mit Selen ist dabei der geringe Einbindungsgrad in das Glas. Um hier eine Verbesserung zu erreichen, wurden in der Vergangenheit eine Reihe von Forschungsprojekten auch bei der HVG durchgeführt [4, 5]. Der vorliegende Artikel basiert auf einem Vortrag bei einem Kolloquium der Selenium-Tellurium-Development-Association (STDA) am 19. Mai 2015 in Hamburg.

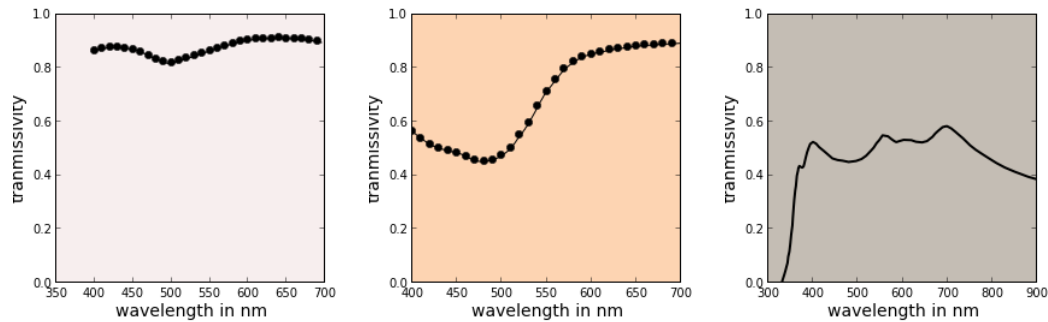


Abbildung 1: Selenbasierte Farbspektren und der zugehörige Farbeindruck, links: rosa, mitte: lachs-rot, rechts: bronzefarben

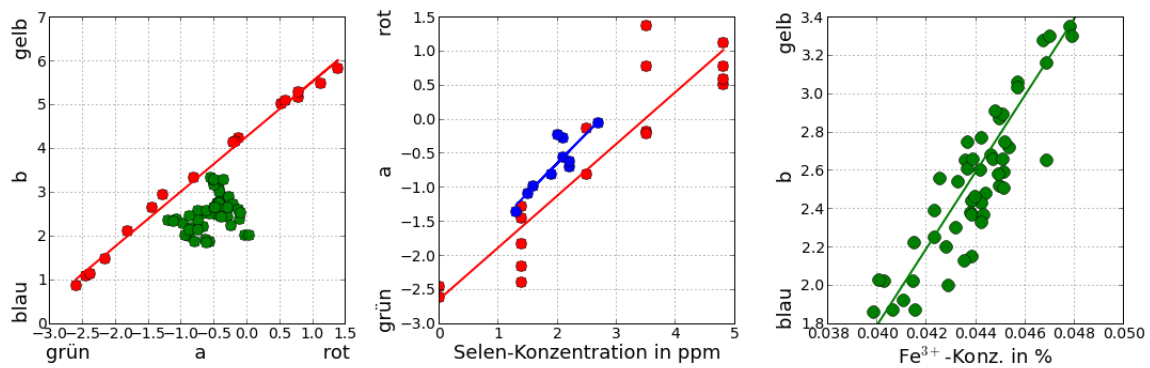


Abbildung 2: links: Lab-Farbot eines Glases mit verschiedenen Selenkonzentrationen, Mitte: Farbwert a als Funktion der Selenkonzentration, rechts: Farbwert b als Funktion der  $Fe^{3+}$ -Konzentration

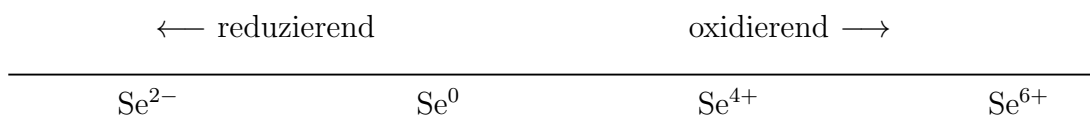
## 2 Seleneinbau in Kalk-Natron-Silicatgläsern

### 2.1 Selen-basierte Farben

Auf der Basis von Selen lassen sich verschiedene Rotfärbungen in Gläsern realisieren. Dabei geht die Farbpalette von rotem Selenrubin über selenrosa bis zur grauen Selenbronze-Färbung. Die beste Selenrot-Färbung erhält man mit Cadmiumselenid.  $CdSe$  bildet halbleitende Kristalle. Diese werden in einem Tempervorgang erzeugt. Wegen des Cadmium-Anteils ist diese Farbe aber für die Massenglasherstellung nicht geeignet. Bei der Massenglasproduktion werden die Ionenfarben des Selens ausgenutzt. Abbildung 1 zeigt die Spektren und den dadurch erzeugten Farbeindruck der häufigsten vorkommenden Färbungen.

Selen tritt in Gläsern in unterschiedlichen Wertigkeiten auf. In Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck liegt es als  $Se^{2-}$ ,  $Se^0$ ,  $Se^{4+}$  oder  $Se^{6+}$  vor. Im elementaren Zustand

färbt Selen rosa. Das  $\text{Se}^{2-}$  bildet mit  $\text{Fe}^{3+}$  einen lachs-roten Farbton ähnlich dem Braunschwarz des  $\text{FeS}$ .  $\text{Se}^{4+}$  und  $\text{Se}^{6+}$  sind farblos.



Zwischen Paaren polyvalenter Elemente kommt es beim Abkühlen der Gläser zum Austausch von Elektronen. Dadurch ändert sich bei gegebenem Sauerstoffpartialdruck der Redoxzustand und dementsprechend auch die Konzentration der farbgebenden Ionen [6–8]. Als potentielle Reaktionspartner für das Selen enthalten industrielle Weißgläser in erster Linie Eisen und Schwefel. Sowohl Eisen als auch Schwefel bewirken eine Verschiebung der Spezieskonzentrationen des Selen in reduzierende Richtung. Unter den Bedingungen einer weißen Behälterglasproduktion wird Selen nahezu vollständig bis zum  $\text{Se}^{2-}$ -Zustand reduziert [4].

## 2.2 Farbmessungen

Die Farbe weißer Gläser wird üblicherweise im Cielab-Farbraum angegeben. In Abbildung 2 links zeigen die roten Punkte die Cielab-Werte a und b für ein Glas, in dem die Selenkonzentration sukzessive von 0 auf 5 ppm erhöht wurde (Glas 1). Daneben sind grün die Farbwerte aus einer üblichen Weißglasproduktion eingetragen (Glas 2). Die Punkte zeigen die Variationsbreite der Farbe, die durch den Filterstaub und die Altglasscherben verursacht werden. Typischerweise bewirkt die Selenzugabe sowohl eine Rot- als auch eine Gelb-Verschiebung.

Die Verschiebung entlang der a-Achse lässt sich mit der Selenkonzentration korrelieren. Abbildung 2 Mitte zeigt das für Glas 1 und ein weiteres Weißglas (Glas 3). Die Verschiebung der b-Werte in Richtung Gelb deutet auf eine Entfärbung über die Bildung von  $\text{FeSe}$ , weniger durch das elementare Selen hin [4] und sollte dementsprechend mit der  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration korrelieren. Diese Abhängigkeit zeigt für Glas 2 Abbildung 2 rechts. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen der thermochemischen Untersuchungen zum Elektronenaustausch.

## 2.3 Messverfahren für die Bestimmung der Konzentrationen von Selenpezies

Alle Messverfahren für die Bestimmung der Selen-Gesamtkonzentration und der Konzentrationen der einzelnen Spezies basieren auf nasschemischen Analyseverfahren [9–11]. Im optischen Transmissionsspektrum besitzt Selen charakteristische Peaks für  $\text{Se}^0$  und für  $\text{FeSe}$ . Die Konzentrationen der einzelnen Spezies lassen sich dementsprechend aus dem Transmissionsspektrum berechnen. Eine weitere Möglichkeit ist die Auswertung der

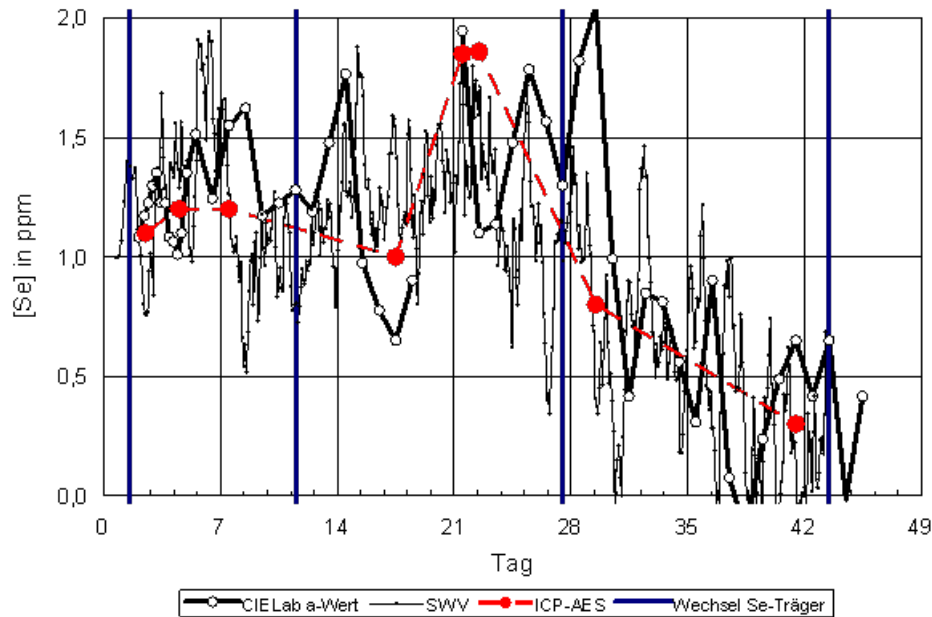


Abbildung 3: Zeitliche Variation der Selenkonzentration gemessen nasschemisch, über die Farbmessung und mit einem voltammetrischen Sensor

Cielab-Farbzahlen entsprechend Abbildung 2 Mitte. Die so bestimmten Selenkonzentrationen gelten streng genommen aber immer nur für konstante Eisengehalte. Abbildung 3 zeigt die Variation der aus der Farbmessung bestimmten Selenkonzentration und die der Kalibrierung zugrunde liegenden nasschemischen Analysen.

Die Messung mit voltammetrischen Sensoren reagiert sehr empfindlich auf Selen und lässt sich gut für eine Gesamtselenbestimmung benutzen [12]. Die über einen längeren Zeitraum gemessenen Werte zeigen sehr große Variationen, besonders wenn Filterstäube zurückgeführt werden. Diese Variationen spiegeln sich auch in den Farbmessungen wider. Die große zeitliche Messdichte zeigt, dass die Konzentration über einen Zeitraum von einigen Stunden einem Trend folgt und es sich bei den gefundenen Variationen nicht um ein bloßes Rauschen handelt, sondern Inhomogenitäten in der Schmelze die Ursache sind.

## 3 Einbindung

### 3.1 Der Einfluss des Schmelzprozesses

Um den Einfluss des Schmelzprozesses genauer zu analysieren wurden die Selenmassenströme einer querbefeuerten Regenerativwanne analysiert [13]. Abbildung 4 zeigt die emittierten Selenmengen entlang der Wannnlängsachse. Dabei zeigte sich, dass der

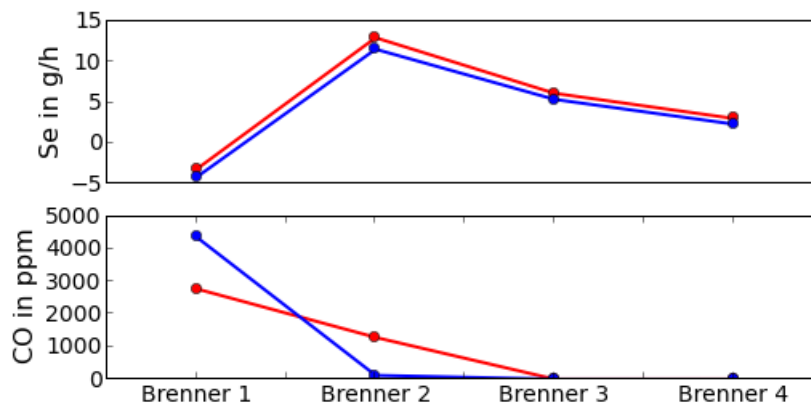


Abbildung 4: Selenmassenstrom durch die Brennerports einer querbeheizten Regenerativwanne

Einbindungsgrad sehr stark durch den Oxidationszustand der Atmosphäre über dem Gemenge beeinflusst wird. Als Maß für den Oxidationszustand der Atmosphäre enthält Abbildung 4 die CO-Konzentration in der Atmosphäre. Im Gegensatz zum Schwefel, der bei reduzierender Atmosphäre verstärkt als  $\text{SO}_2$  aus dem Gemenge entweicht, wird Selen deutlich weniger emittiert. Im Gemenge bildet sich unter diesen Bedingungen  $\text{Na}_2\text{Se}$ , das bis  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  stabil ist. Die größten Selenemissionen findet man im Bereich des Quellpunktes. Dort werden vermutlich gasförmige Selenverbindungen verstärkt mit den Läutergasen ausgetrieben.

Der höhere Einbindungsgrad unter reduzierenden Bedingungen zeigt sich auch in den reduzierend eingestellten Gemengen der Braunglasproduktion, in die Selen mit dem Filterstaub eingebracht wird.

### 3.2 Rohstoffe

Meist werden als selenhaltige Rohstoffe metallisches Selen oder Zinkselenit eingesetzt. Hinzu kommt der zurückgeführte Filterstaub, der Selen bis zu einer Konzentration im Prozentbereich enthalten kann. Ein weiterer möglicher Selenträger ist Calciumselenit, das eine sehr gute thermische Stabilität aufweist. In einer Versuchsreihe wurde das Verhalten der Selenträger Zinkselenit, Calciumselenit und metallisches Selen sowie die Kombination aus metallischem Selen und Filterstaub verglichen [5]. Abbildung 5 zeigt die bei gleicher Selenzugabe im Glas elektrochemisch gemessenen Selenkonzentrationen für die unterschiedlichen Selenträger. Die Selenkonzentration unterliegt zum Teil erheblichen Variationen. Die Variationsbreite wird in Abbildung 5 in den seitlichen Histogrammen dargestellt. Die Variationsbreite scheint auch vom eingesetzten Selenträger abzuhängen. Die besten Eigenschaften findet man für Zinkselenit und Calciumselenit. Hier treffen ein

hoher Einbindungsgrad und eine geringe Streubreite, d.h. eine gute Prozessstabilität, zusammen. Im Falle des Calciumselenits konnte diese aber nur mit Hilfe einer Vormischung erreicht werden. Metallisches Selen zeigt eine signifikant geringere Einbindung, allerdings ist die Streubreite ähnlich gering wie bei Zinkselenit und Calciumselenit. Erwartungsgemäß zeigt die Kombination von Filterstaub und metallischem Selen eine deutlich stärkere Streuung der Selenkonzentration im Glas. Ursache dürfte maßgeblich die Variation der Selenkonzentration im Filterstaub sein. Der Einbindungsgrad entspricht eher dem des Zinkselenit und des Calciumselenit, was unmittelbar einleuchtet, da das Selen im Filterstaub als Calciumselenit eingebunden wird.

### 3.3 Arbeiten mit einem Färbefeeder

Eine alternative Möglichkeit Selen in die Glasschmelze einzubringen, ist als Farbfritte mit einem Färbefeeder. Auf diese Weise werden Verluste, die sich während des Schmelzprozesses ergeben vermieden. Zu diesem Zweck wurde eine auf einem Wasserglas basierende Fritte entwickelt, die der Glasschmelze in einem Färbefeeder zugegeben wurde [14, 15]. Die damit eingestellten Cielab-Werte zeigt in Abbildung 2 die linke Grafik. Abbildung 6 zeigt, dass mit einer solchen Fritte erheblich höhere Einbindungsgrade erzielt werden können.

## 4 Zusammenfassung

Abbildung 6 fasst die in den Untersuchungen für verschiedene Parameter gefundenen Einbindungsgrade zusammen. Durch Filterstäube in braune Gläser eingebrachtes Selen wird deutlich besser eingebunden als in weißen Gläsern. Auch eine reduzierende Feuerführung bewirkt diesen Effekt. Allerdings wird in weißen Gläsern der Effekt der besseren Einbindung unter reduzierenden Bedingungen im Verlauf des Schmelzprozesses wieder kompensiert. Auch die Wahl des Selenträgers hat einen merklichen Einfluss auf den Einbindungsgrad. Die höchste Einbindung erzielt man mit einer Farbfritte. Von den herkömmlichen Selenträgern erzielen Calciumselenit und Zinkselenit die höchsten Einbindungsgrade. Diese beiden Selenträger weisen auch das beste Prozessverhalten auf.

## Literatur

- [1] HÖFLER, W.: Über das Verhalten des Selens im Glase. In: *Glastechn. Ber.* 12 (1934), S. 117–134
- [2] WEYL, W. A.: *Coloured Glasses*. Society of Glass Technology, 1951
- [3] BAMFORD, C.R.: *Colour generation and control in glass*. Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam Oxford New York, 1977

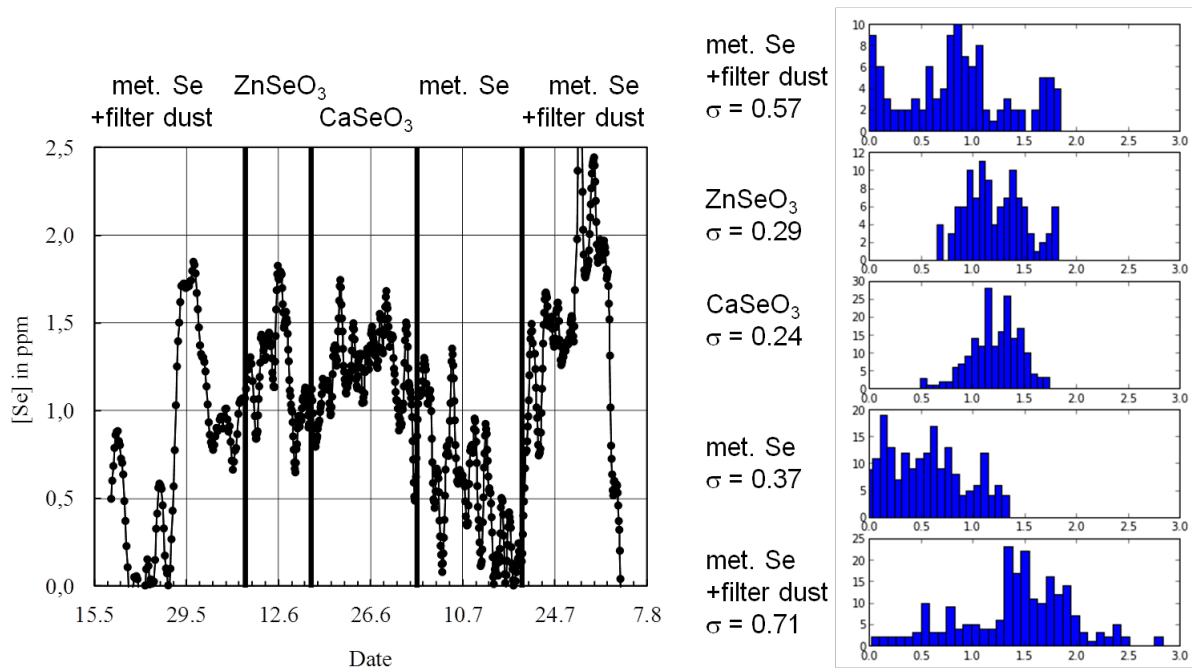


Abbildung 5: Einfluss verschiedener Selenträger

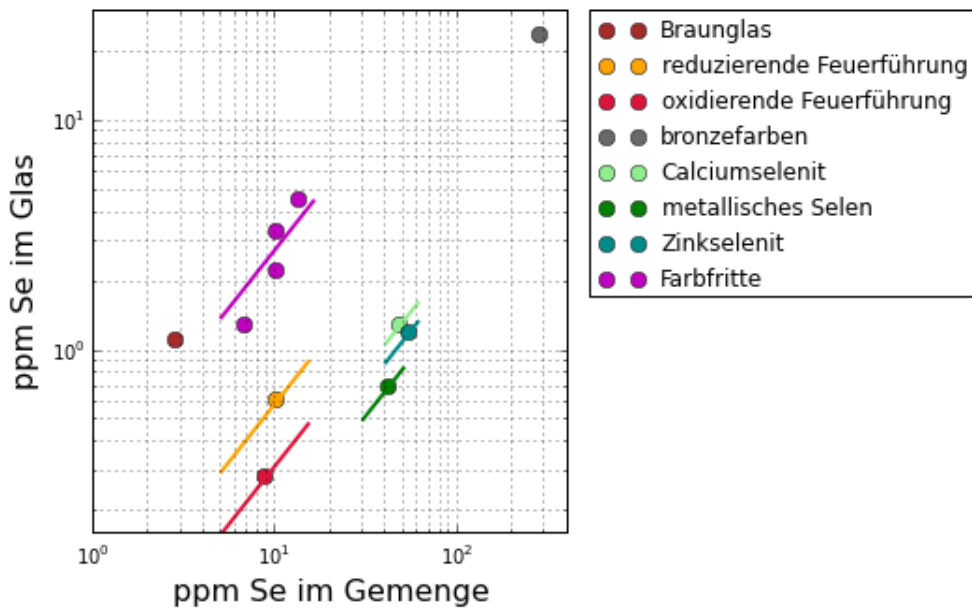


Abbildung 6: Einbindungsgrade des Selen für verschiedene Selenträger und Schmelzbedingungen

- [4] MÜLLER-SIMON, H. ; BAUER, J. ; BAUMANN, P.: Redox behavior of selenium in industrial soda-lime-silica glasses. In: *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 74 (2001), S. 1–9
- [5] MÜLLER-SIMON, H. ; GRIEBENOW, P.: Behavior of zinc selenite, calcium selenite and metallic selenium as decolorizing agents in flint glass production. In: *Advanced Materials Research* Bd. 39-40, 2008
- [6] MÜLLER-SIMON, H.: Electron exchange reactions between polyvalent elements in soda-lime-silica and sodium borate glasses. In: *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 69 (1996), S. 387–395
- [7] LEE, Jeong-Hoon ; BRÜCKNER, Rolf: The electrochemical series of the 3d transition metal ions in alkali borate glasses. In: *Glastech. Ber.* 59 (1986), S. 233–251
- [8] LAHIRI, D. ; MUKHERJEE, B. ; MAJUMDAR, R. N.: Mechanismus der Wechselwirkung zweier Redox-Oxide in Glas. In: *Glastech. Ber.* 47 (1974), S. 4–9
- [9] CLOSE, W. P. ; TILLMAN, J. F.: Chemical analysis of some Element in oxidation-reduction equilibria in silicate glasses. In: *Glass Technol.* 10 (1969), S. 134–146
- [10] MECKEL, L.: *Glaskanalyse*. Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, 2000
- [11] GUADAGNINO, E. ; CORUMLUOGLU, O.: Collaborative study into the analysis of total selenium and selenium valence states in glass - a general method by hydride generation atomic absorption spectrometry and photometry - Report of the International Commission on Glass (ICG) - Technical Committee 2 Chemical Durability and Analysis". In: *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 (2000), S. 18–27
- [12] MÜLLER-SIMON, H. ; BAUER, J.: Elektrochemische Sensoren für Messungen in industriellen Glasschmelzen. Stand der Technik. In: *dgg J.* 6 (2007), S. 11–15
- [13] MÜLLER-SIMON, H. ; KIRCHER, U.: Selenium flow in the melting of flint glass containers. In: *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 69 (1996)
- [14] BREUER, M.: *Untersuchungen zur Änderung der Verarbeitbarkeit eines weißen Behälterglases bei Zugabe einer selenhaltigen Entfärbungsfritte.*, Universität Gesamthochschule Duisburg, Diplomarbeit, 2001
- [15] LIMPT, J. A. C.: Development and making of an alternative selenium containing raw material / TNO Eindhoven. 2000. – Forschungsbericht