

„Wasserglas“

Richard Wenda

Einleitung

Die Begriffe „Wasserglas“ – „lösliche Alkalisilikate“ – „soluble silicates“ stehen nicht für einheitliche chemische Verbindungen, sondern sind Sammelbezeichnungen für feste Alkalisilikatgläser und deren Lösungen. Die ältesten zuverlässigen Angaben über Wassergläser stammen aus dem 16./17. Jahrhundert. So beschäftigt sich van HELMONT um 1600 mit Wasserglas; von ihm stammt auch der Name „liquor silicium“. Erst Johann Nepomuk FUCHS prägte 1850 den Begriff „Wasserglas“ und schlug das Material als Bindemittel für Klebstoffe, Zemente und Farben vor. Seither gilt Wasserglas als Sammelbezeichnung für glasartig erstarrte oder in Wasser gelöste Schmelzen von Alkalisilikaten. Erste Anwendung im künstlerischen Bereich fand Wasserglas als Bindemittel für Silicatfarben durch Adolf Wilhelm KEIM; ihm wurde 1879 ein Patent „zur Befestigung von Mineralfarben auf Wandputz zur Herstellung von Gemälden“ erteilt. Die industrielle Produktion begann mit der Errichtung der ersten Wasserglasfabriken durch van BAERLE, WOELLNER und HENKEL in den Jahren 1884 bis 1896. Primärer Anwendungsbereich war die Waschmittelproduktion; so stammt der Name PERSIL® aus der Kombination der Begriffe „Perborat“ und „Silikat“ [1].

Wassergläser sind gekennzeichnet durch das Massen- oder Molverhältnis von Kieselsäure (SiO_2) zu Alkalioxid ($\text{Me}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$); Wasserglaslösungen sind zusätzlich durch ihre Feststoffkonzentration charakterisiert. Bezeichnungen wie alkalisches, neutrales oder kieselsaures Wasserglas beziehen sich auf das Molverhältnis ($\text{SiO}_2/\text{Alkalioxid} = \text{„Modul“}$) und haben nichts mit dem pH-Wert zu tun, der z.B. bei den Lösungen immer im Bereich von 10,5 bis 13,5 liegt. Handelsübliche Wasserglaslösungen haben Molverhältnisse von ca. 1,6 bis ca. 4.

Herstellung

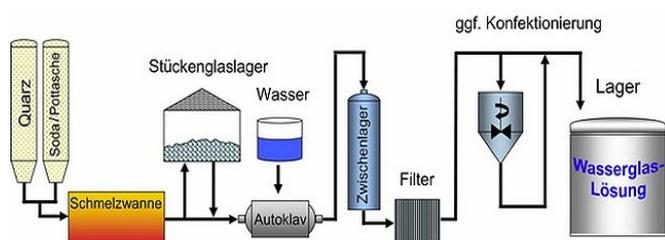


Abbildung 1: Produktionsschema von Wasserglas [9]

Weltweit werden über 4 Mio. t Wasserglas als Stückenglas produziert; davon sind mehr als 90 % Na-Wasserglas, der Rest K-Wasserglas.

Wasserglas wird durch Aufschmelzen von hochgereinigtem Sand (SiO_2) mit Alkalicarbonat (Soda Na_2CO_3 bzw. Pottasche K_2CO_3) hergestellt. Das Rohstoffgemisch wird kontinuierlich in einen Wannenofen eingetragen

und bei ca. $1400\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen. Das geschmolzene Alkalisilikat fließt auf ein langsam laufendes Kettenförderband mit kleinen Kalotten (Gießformen), wo es durch Besprühen mit Wasser abgekühlt wird und dabei zerspringt.



Abbildung 2: Wasserglasherstellung:
Ofenauslass [9]

Da die erkalteten Bruchstücke ("Stückenglas") in kaltem Wasser praktisch unlöslich sind, werden sie in Autoklaven bei ca. 4 - 5 bar und 140 - 150 °C gelöst, bis die gewünschte Dichte und Viskosität der Lösung erreicht ist. Anschließend wird filtriert, um noch enthaltene Verunreinigungen zu entfernen. Die erhaltene klare Lösung wird je nach Verwendungszweck mit Natron- bzw. Kalilauge auf das gewünschte Molverhältnis und mit Wasser auf den gewünschten Feststoffgehalt eingestellt.

Eigenschaften

Dem Verhalten von Wasserglaslösungen liegen zwei wesentliche chemische Gleichgewichte zugrunde: das Säure-Base- und das Polymerisations-Gleichgewicht der Kieselsäure-Anionen. Ein SiO_4^{4-} -Anion stellt in wässriger Lösung eine starke Base dar und zieht deshalb Protonen an, so dass sich Moleküle wie HSiO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3SiO_4^- und H_4SiO_4 bilden können. Da dadurch OH^- -Ionen erzeugt werden, sind solche Lösungen stark basisch. In Wasserglaslösungen liegen bei einem pH von 12 bis 13 weit überwiegend $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ und H_3SiO_4^- -Ionen vor. Durch das Vorhandensein der unterschiedlich protonierten Silikat-Anionen wirken Wassergläser als Puffersysteme im alkalischen Bereich.



Abbildung 3: Stückenglas [9]

In Wasserglaslösungen liegen die Kieselsäure-Anionen in verschiedenen kondensierten Formen von monomer bis polymer vor. Die Stabilisierung der Teilchen erfolgt durch elektrostatische Abstoßung der Silikat-Anionen. Durch Wasserabgabe können die Anionen zu größeren Einheiten kondensieren bzw. sich durch Wasserzugabe wieder trennen. Aus spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, dass in handelsüblichen Wasserglaslösungen überwiegend zwei- bis vierfach verknüpfte Silikat-Tetraeder vorliegen.

Die Kenntnis der Struktur und Verteilung der Silikat-Anionen in Lösung wird dadurch

erschwert, dass sich die gelösten Anionen in einem dynamischen, temperatur-, konzentrations- und pH-abhängigen Gleichgewicht befinden und diese Gleichgewichtseinstellungen sehr schnell erfolgen.

Für das Verständnis des Verhaltens von Wasserglaslösungen sind drei Grundreaktionen wesentlich [2]:

Gelbildung durch Reaktion mit Säuren

Durch Einwirkung von Säuren und Säureanhydriden incl. saurer Gase, z.B. von CO₂ sinkt der pH-Wert; damit verringert sich die Abstoßung der Teilchen. Als Folge verlagert sich das Polymerisationsgleichgewicht in Richtung höher molekularer Gruppen: es finden Kondensation und Gelbildung statt.

Gelbildung durch Wasserentzug

Durch die Verdunstung von Wasser steigt die Konzentration der Wasserglaslösung, so dass die Silikat-Anionen trotz ihrer negativen Ladung immer enger aneinander rücken, bis Kondensationsreaktionen ablaufen und Gelbildung stattfindet.

Gelbildung durch Reaktion mit koagulierenden Substanzen

Sowohl Alkohole durch ihre dehydrierende Wirkung auch als mehrwertige Kationen (z.B. Ca²⁺, Al³⁺) können Gelbildung auslösen. Diese Kationen können bevorzugt die Ladung der negativ geladenen Sauerstoffe kompensieren und so Brücken zwischen den Silikat-Anionen ermöglichen, was dann zur Kondensation führt. Mit Härtersystemen auf Basis von z.B. Aluminiumphosphaten erhält man Wasserglaslösungen, die sehr schnell abbinden können.

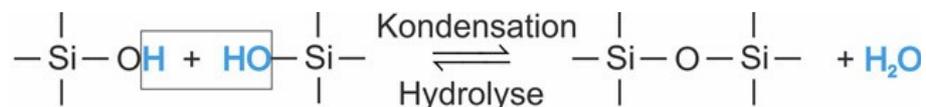


Abbildung 4: Säure-Base-Gleichgewicht (1) zwischen den häufigsten Silikat-Anionen

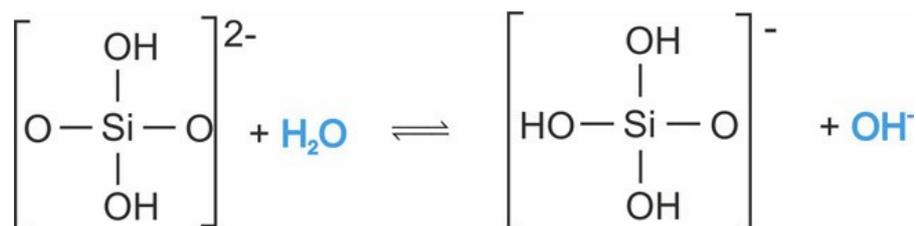


Abbildung 5: Polymerisationsgleichgewicht (2) der gelösten Silikat-Anionen

Die Alkalioxide der Wassergläser, die nach der Gelbildung übrig bleiben, reagieren mit dem CO₂ der Luft:



Me = Li, Na, K

Flüssiges Wasserglas + Kohlendioxid → Alkalicarbonat + SiO₂-Gel

Die Alkalicarbonate können bei Exposition an Oberflächen sichtbare kristalline Ausblühungen bilden (Na_2CO_3) oder als hygroskopische Salze ausgewaschen werden (K_2CO_3).

Die Eigenschaften einer Wasserglaslösung werden bestimmt von der Art des Alkalimetalls, dem Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Alkali}$ und der Konzentration des Festkörpers.

Die Art des Alkalimetalls bestimmt zum einen die Löslichkeit des Stückenglases in Wasser (die Löslichkeit nimmt von K- über Na- zu Li-Wassergläsern ab), dann auch den Viskositätsverlauf der Lösungen in Abhängigkeit des Moduls und zuletzt die Art und damit die Eigenschaften des bei der Gelbildung entstehenden Alkalicarbonats. Der Modul bestimmt eine Reihe von Eigenschaften. So sinken mit zunehmendem $\text{SiO}_2/\text{Alkali}$ -Verhältnis pH-Wert, Wasserempfindlichkeit und Binde- bzw. Klebefähigkeit; die Viskosität steigt.

Die Eigenschaften Dichte und Viskosität nehmen mit steigender Konzentration des Festkörpers in einer Wasserglaslösung zu [3].

Anwendungen und Einsatzgebiete



Abbildung 6: Schweißelektroden [9]

Wasserglas kommt in sehr vielen Anwendungsgebieten zum Einsatz, da im Gegensatz zu allen anderen Silikaten die Silikat-Anionen in wasserlöslicher Form vorliegen. Lösliche Silikate können aufgrund ihrer Eigenschaften (anorganisch, nicht brennbar, keine Zersetzung bei hohen Temperaturen, kommerziell in großen Mengen verfügbar) vielfältig verwendet werden [4]. Die Anwendungsgebiete sind umfangreich und vielseitig und reichen weit über das Gebiet der Bauchemie hinaus.

Nachstehend seien nur einige aktuelle und frühere Einsatzgebiete genannt:

Eine der ersten und wichtigsten Anwendungen war der Einsatz von Alkalisilikaten in Waschmitteln. Alkalisilikate liefern eine gepufferte Alkalität, binden die Ca^{2+} und Mg^{2+} Ionen des Wassers und fungieren als Korrosionsinhibitoren für Aluminiumteile. Heute sind Alkalisilikate in Waschmitteln meist durch andere Substanzen ersetzt.

In den vergangenen Jahrzehnten wurde Wasserglas als flüssiger Erstarrungsbeschleuniger für Spritzzemente verwendet: Hier können Erstarrungszeiten von < 1 min erreicht werden, allerdings auf Kosten der Festigkeit. Aus diesem Grund sind heute alkalifreie Beschleuniger im Einsatz.

Wasserglas wird auch zur Boden- und Deponieabdichtung eingesetzt. Durch die im Boden erfolgende Neutralisation bilden sich hochmolekulare Sole und Gele, die wasserbindend und abdichtend wirken.

Zur Bodenverfestigung werden Silikatlösungen mit Härtern (z.B. auf Basis organischer Säuren oder Na-Aluminat) versetzt und so Gele definierter Konsistenz gebildet, die den Boden verfestigen.

Keramische Massen werden vielfach als Schlicker gegossen. Zur Verflüssigung kann man

u.a. Wasserglas zusetzen. Ca^{2+} - und Mg^{2+} - Ionen des Schlickers bewirken eine Agglomeration der oberflächlich negativ geladenen Tonminerale. Die Wirkung des Wasserglasverflüssigers beruht auf einem Austausch dieser zweiwertigen Ionen gegen Na^+ , wodurch die elektrische Doppelschicht an den Teilchenoberflächen vergrößert, die Agglomeration verhindert und die Viskosität des Schlickers reduziert werden [5]. Neben der Maximierung des Feststoffanteils ergibt sich auch eine Stabilisierung des Keramik-Grünkörpers [4].

Im Gießereiwesen werden Kernsandbinder bei der Herstellung von Sandkernen benötigt. Solche Kerne bestehen im Wesentlichen aus Quarzsand und haben die Aufgabe, Hohlräume in den Gussteilen zu bilden. Als anorganisches Bindemittel wird Wasserglas mit Zusätzen verwendet. Die Sandmischung wird ausgehärtet durch Begasen mit CO_2 und/oder Wasserentzug durch Unterdruck und Temperatureinwirkung [6].



Abbildung 7: Papierhülsen [9]

Wassergläser dienen als Bindemittel, um z.B. feuerfeste Kittmassen oder Mörtel herzustellen. Diese werden oft als Zweikomponentensysteme mit Wasserglas als Flüssigkomponente und Schamotte oder Glaspulver als Feststoff formuliert und zum Verbinden von keramischen Teilen bei hoher Temperatur verwendet. Säurekitten auf Wasserglasbasis in Kombination mit einem Härterssystem z.B. auf Aluminiumphosphatbasis dienen zum Verlegen und Verfugen von z.B. keramischen Platten, Steinen und Formteilen, bei Auskleidungen auf Böden oder Kaminausmauerungen, so dass Baustoffe gegen Säureangriff geschützt sind.



Abbildung 8: Anstrich mit Silikatfarben [10]

Ein Einsatzgebiet von alkalischen Wassergläsern ist auch die Verwendung als anorganischer Klebstoff z.B. für Papphülsen und Wellpappe. Bei Wasserentzug durch saugende Materialien und erhöhte Temperatur steigt die Viskosität der Silikatlösungen; sie werden beim Trocknen klebrig und verbinden die Teile miteinander. Abbindegeschwindigkeit und Wasserfestigkeit werden durch Zusätze gesteuert.

Wassergläser werden als Bindemittel bei der Herstellung von Schweißelektroden eingesetzt. Li-Silikate als Zusatz sollen u. a. die Rauchemissionen beim Gebrauch reduzieren [7].



Abbildung 9: Grundbestandteile von Silikatfarben: Wasserglas, Pigmente, Füllstoffe [10]

Die größten Mengen des heute produzierten Wasserglases werden als Zwischenprodukte für die chemische Industrie verwendet. Aus Wasserglas werden Fällungskieselsäuren, Zeolithe, Kieselsole und -gele hergestellt [4].

Kieselsaures Kali-Wasserglas wird als Bindemittel für Farben seit dem Patent von A.W. KEIM verwendet. Traditionelle Silikatfarben stellen ein Zweikomponentensystem aus anorganischen Pigmenten/Füllstoffen und Wasserglas dar. Die einkomponentigen Dispersionssilikatfarben enthalten als Bindemittel modifiziertes Kaliwasserglas und einen

geringen Zusatz an Acrylatdispersion. Der Farbanstrich erhärtet durch Verdunsten des Wassers und Reaktion des Wasserglases mit dem CO₂ der Luft. Die Pigmente und Füllstoffe werden dabei in die Wasserglasmatrix eingebunden, reagieren aber auch an ihrer Oberfläche mit dem Wasserglas. Die Wetterbeständigkeit solcher Anstriche beruht auf der Wasserbeständigkeit des erhärteten Wasserglases und seinem Eindringen in den meist porösen mineralischen Untergrund.

Eine letzte höchst aktuelle Verwendung sei noch erwähnt: Wasserglas wurde benutzt, um Lecks im Reaktorblock 2 in Fukushima abzudichten [8].

Kontakt:		Schlaue Fuchs
	<p>Prof. Dr. Richard Wenda Georg-Simon-Ohm-Hochschule Nürnberg Fakultät Werkstofftechnik Wassertorstr. 10 Tel.: +49 (0)911 5880-1247 Fax: +49 (0)911 5880-5177 E-Mail: richard.wenda@ohm-hochschule.de</p>	<p>Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:</p> <p>Weshalb darf in Silikatfarben kein Na-Wasserglas verwendet werden?</p>
	<p>http://www.ohm-hochschule.de/</p>	
Literatur:		
[1] http://www.henkel.de/de/content_data/205004_Waschmittelentwicklung_20_Jht.pdf		
[2] Osswald, J.: Die Struktur und Reaktionen des Kieselsäuregels in den Silikatfarben der Keim'schen Mineralmalerei, Dissertation München 1997, 122 S.		
[3] Gettwert, G.: Alkalisilikat-Bindemittel in Dispersions-Silikatbeschichtungen; ConChem-Journal 5. Jg. (1997), 2, S 47-62		
[4] Krakehl, J.: Lösliche Silikate – Multifunktionelle Rohstoffe, nicht nur für die Keramikindustrie, cfi/Ber. DKG 86 (2009) Heft 10, D39-40		
[5] http://www.zschimmer-schwarz.com/usaPDFs/simon/zschimmer-schwarz/media/site/downloads/fachinfo/deu/Fach/D_WirkmechVerfluss.pdf		
[6] http://www.awb-online.com/artikel/giesserei_Heft91_de.htm		
[7] Böhler H., Wack, D.: Alkalisilikate – multifunktionelle Hilfsstoffe, cfi/Ber. DKG 86 (2009) 6, 21-23		
[8] http://www.dradio.de/dlf/sendungen/forschak/1430820/		
Bildnachweise:		
[9] Bilder 1, 2, 3, 6, 7 mit freundl. Genehm. WOELLNER GmbH & Co. KG www.woellner.de		
[10] Bilder 8,9 mit freundl. Genehm. KEIMFARBEN GmbH & Co. KG www.keimfarben.de		