



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89106459.1

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C03B 3/02

[43] 公开日 1990年3月21日

[22] 申请日 89.8.18

[30] 优先权

[32] 88.8.19 [33] US [31] 07 / 233,707

[71] 申请人 PPG 工业公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 小·亨利·马廷·德马雷斯特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部

代理人 段承恩

说明书页数: 9

附图页数: 1

[54] 发明名称 用诸投配料反应制做玻璃的方法

[57] 摘要

二氧化硅与钠的碳酸盐反应形成钠的硅酸盐, 作为玻璃熔融过程的初步阶段。最好, 将含碳酸钙的诸投配材料分别熔融, 然后当开始熔化时与钠的硅酸盐结合。当熔融相开始形成时, 该材料是基本上不产生气泡的碳酸盐。

<19>

1.一种用包括一种二氧化硅源材料、碳酸钠和钙源的搭配材料制做玻璃的方法，包括：

在第一区，在足够的温度下，用碳酸钠和至少一部分二氧化硅源材料接触足够的时间，形成主要包含钠的硅酸盐的产物；

将一种基本上不含碳酸盐的钙源喂入第二区与来自第一区的钠的硅酸盐产品接触；以及

加热互相接触的各材料，以便激发玻璃的熔融。

2.如权利要求1的方法，其中将一小部分二氧化硅源材料携至与第一区的碳酸钠接触，而将大部分二氧化硅源在携至与钠的硅酸盐接触之前进行预热。

3.如权利要求2的方法，其中将大部分二氧化硅源中的至少一部分在与至少一部分钙源接触的同时进行预热。

4.如权利要求3的方法，其中的钙源由碳酸钙组成，而与部分二氧化硅源接触的钙在足够的温度下预热使碳酸钙受到充分煅烧。

5.如权利要求1的方法，其中的钙源由碳酸钙组成，而将碳酸钙在第三区加热，使之在携至与钠的硅酸盐接触之前经过充分煅烧。

6.如权利要求5的方法，其中煅烧用的相当大部分热量由煤的燃烧提供。

7.如权利要求5的方法，其中将第三区用燃烧加热，而将第三区的废气通入第一区。

8.如权利要求7的方法，其中将第二区用燃烧加热，而将第二区的废气通入第一区。

9.如权利要求8的方法，其中第一区的大部分能量是以废气的形式供给。

10.如权利要求9的方法，其中第一区的整个能量需要量基本上由回收废气的热量提供。

11.如权利要求1的方法，其中将第二区以燃烧加热，而将第二区的废气通入第一区。

## 用诸投配料预反应制做玻璃的方法

在玻璃的传统制造中，是将投配的原料混合后置于高温下使其发生化学反应并溶解，而将投配的混合物转变成熔融的玻璃。过去，曾有建议在开始主要的熔融过程之前分别进行各投配组份之间的某些反应。虽然这些建议指出在理论上是省能的，但是附加过程的费用在实际应用中却通常使得经济上不利。

美国专利第3,082,102号(Cole等人)披露在熔融之前加热投配的混合物以造成二氧化硅和苏打灰之间的反应来制造碱的硅酸盐。对于碱-石灰-二氧化硅玻璃，温度限制到820℃以避免生成能导致预热装置的粘附的熔融相。

美国专利第3,682,666号(Lacourrege)披露一个类似的工艺过程，在熔化之前使整个投配的混合物进行反应生成硅酸盐，在该熔化中采用600℃和780℃之间的较低的反应温度，可能含有少量卤化物。

美国专利第3,817,776号(Gringras)通过与熔融的苛性钠接触使预热的砂粒部分反应生成钠的硅酸盐。投配组分的剩余部分随后加入。该工艺过程需要用苛性钠，是个缺点。作为制作玻璃的钠源，苛性钠比苏打灰要昂贵。而且，以熔融物质接触固体的工艺过程较难控制，而比固态反应更易于粘炉。

另外一个有用的配料组分预处理是煅烧石灰石和/或白云石组

分以便将碳酸盐分解成氧化物，由此而稀释出二氧化碳。为避免在玻璃中裹住气体含有物起见，在熔融开始之前排除二氧化碳是有利的。一个煅烧预处理的实例披露于美国专利第4,539,030号 (Demarest) 中。煅烧要求温度超过 $1600^{\circ}\text{F}$  ( $870^{\circ}\text{C}$ )，这妨碍整个投配的混合物的处理，因为这样的温度会造成投配的其它组分熔融，特别是苏打灰或其它碱的来源。

总之，以前的预热工艺流程通常只包含部分配料，或由于所能达到的温度而受到限制。其它工艺则具有不利的工艺特征或包含昂贵的原料。最大限度地从玻璃熔融工艺过程回收废热以及配料的所有部分预热和预反应会是必要的。

在本发明中，在熔融开始之前，将配料的所有部分预热和预反应到一种优化的程度。将配料按两个独立的部分预处理。第一部分以含有大部分钠源材料(如苏打灰)为特征，而第二部分以含有大多数钙和/或镁源(如石灰石和/或白云石)为特征。将钙和镁的碳酸盐在 $1600^{\circ}\text{F}$  ( $870^{\circ}\text{C}$ ) 以上的温度下进行煅烧。最好，大部分二氧化硅源材料(如砂)在煅烧期间伴随钙和镁的碳酸盐一起预热。由于砂的存在，可利用煅烧过程来预热该部分配料到大于 $2000^{\circ}\text{F}$  ( $1100^{\circ}\text{F}$ ) 或更高。用一小部分二氧化硅源和钠源混合并在高温下进行固态反应，以产生硅酸钠，主要是偏硅酸钠。将这两个分别预处理部分的配料在一个能促使熔融的液化罐中结合起来。

因为进入液化器中所有的配料部分已经预热并预先进行了吸热反应，所以在液化器中促使熔融所需热量相当地小。在较优的操作条件下，主要的能耗发生于煅烧阶段，而从煅烧阶段排出的气体可

足以提供硅酸钠反应器相当大部分的能量需要。因此，可从煅烧炉排出的气体可直接进入硅酸盐反应器中，液化器中的排出的气体也可进入硅酸盐反应器中。

虽然对本发明并非必不可少，但如美国专利第4,634,461号(Demarest 等人)所披露的，一个煅烧阶段特别有利的具体实例在和配料部分混合的时候必然伴有燃料(如煤)的燃烧。

通过以下优选的实例和图的详细描述，本发明的其它目的和优点会是显而易见的。

附图为用于实现本发明的特殊具体实例的侧视简图。包括分别的煅烧炉、硅酸盐反应器和液化罐。

为了提供对本发明更完全的了解，将详述一个专门优选的具体实例。该具体实例包括回转窑预处理罐从该预处理罐向一个回转液化罐喂料。应当知道，本发明的基本原理并不限于所描述的专门装置，可以采用其它的方法。

在本图的具体实例中，回转窑10用于煅烧包括钙和镁碳酸盐的配料部分。大多数商品苏打-石灰-二氧化硅平板玻璃都含有相当大量由白云石投配料提供的镁。然而，镁并非本发明所涉及玻璃的品种所必不可少的，而镁源的预处理可考虑为本发明一个可选的特征。如果投料所有的钙和镁的碳酸盐都经过煅烧预处理，本发明的益处可达到最大限度，但如果只有一部分经过煅烧炉，则可能达到的益处的程度较小。最好，喂入煅烧炉的配料部分至少有大部份钙和/或镁源材料。该配料部分可由一个螺旋喂料器11在回转窑10的入口端喂入煅烧炉。

在煅烧窑10的一种操作方式中，一个燃烧器（未示出）可用于加热窑的内部到煅烧温度。一般，这样的燃烧器可在螺旋喂料器11对面一端，而固体和气体会相互对流。然而，加热回转窑10最好是将与投配料混合一起的燃料进行燃烧，这是按照美国专利第4,519,814号（Demarest 等人）所披露的方法。这项探讨的一个优点是可以没有污染或变色困难地使用诸如煤这样的燃料。投配组分和固体或液体燃料可以在要通过螺旋喂料器11之前进行混合，或分别喂入回转窑10通过窑的翻滚作用而进行混合。螺旋喂料器11的滚筒12可用水冷却，并装置导管将空气或氧引入回转窑10内部以便保持燃料的燃烧。为了在窑内保持较高的温度，为减少排放气体的体积，以及为了减少散发氮氧化物起见，最好是使用氧。

当使用煤作为煅烧回转窑10的燃料时，煤的需要量取决于所要求的温度和该特别的煤的含热量。已发现一种砂、石灰石和白云石同6—10%的煤的混合物用氧气燃烧时，加热到1100—1300℃，足以彻底煅烧碳酸盐。为本发明的目的考虑合理有效的煅烧约在1600°F（870℃）的温度下开始，但更高些的温度更好，以便使在这阶段的热输入达到最大。碳酸盐煅烧的程度在1600°F（870℃）以上基本完全分解。因此，材料从回转窑10中卸出可以基本上完全煅烧为特征，即，绝大部分碳酸盐已分解为氧化物。为了减少后续的液化器阶段能量的需要量以及避免在后续的液化过程期间CO<sub>2</sub>的产生起见，煅烧是高度有利的。在该液化过程中，该气体可能变成夹裹在熔融相中。

因为在部分投配料经煅烧所达到的温度较高于在硅酸盐制品所

含部分的温度，所以最好尽量加大通过煅烧罐的二氧化硅源材料（砂）部分，以便提供其具有最高的预热温度。由于具有任何主要投配组分的最高熔点，所以砂子可预热到极高的温度而不熔融。必须向硅酸盐反应器供应某些二氧化硅源，但其量不需超过与钠源完全反应形成硅酸钠所需的量。约二氧化硅源总量的五分之一就足以完成硅酸钠的反应。剩余的二氧化硅可喂入煅烧罐。另一种方法是，一部分二氧化硅可分别预热到甚至高于在煅烧过程所达到的温度，然后直接喂入液化器，从而进一步减少液化器的能量需要量。由于在通过煅烧炉的部分投配料中包含最大量的砂，相信具有所要求的抑制其它材料结块的作用，从而使得许可随同煅烧有较高预热温度。

碱的硅酸盐反应可在另一个罐中进行，它可以具有各种各样的型式，图中所示另外一个回转窑20即为一例。一个另外的硅酸盐反应器罐具体装置可由如为使固体与气体接触的工艺中称为多层膛式炉组成。后者装置包括塔盘的垂直炉身，塔盘上有许多小孔，当粘状固体被旋转的倾斜度推进时，就通过小孔从一个塔盘落到下面一个塔盘上，这时气体向上穿过塔盘的小孔。二氧化硅和苏打灰之间固态反应速率取法于温度和颗粒尺寸。根据停留时间的要求选择反应罐的尺寸，停留时间的要求又决定于反应速率。虽然可采用独立的热源，但最好是为了能量效率的缘故而用煅烧炉排放的气体加热硅酸盐反应器。在优选的操作条件下，煅烧炉排放物的温度和体积足以提供硅酸盐反应的全部能量需量。在某些情况下，煅烧炉的排放气体可以需用冷却器气体加以稀薄，以避免在硅酸盐反应器中可

能造成材料过早地熔融的高温。在另一种情况下，由在硅酸盐反应器进气端的一个辅助燃烧器（未示出）提供附加的所需的热量。

易受很宽变化范围影响的反应速率的参数是材料的颗粒尺寸，特别是二氧化硅材料的尺寸。商品状态的苏打灰就足够工艺上所需的细度。然而，传统玻璃配料砂的颗粒尺寸如果用做碱硅酸盐反应的二氧化硅源，却大得不能产生实用的反应速率。虽然磨细的二氧化硅是比砂更昂贵的原材料，但是只所有二氧化硅需要量的一小部分（一般约20%）必须喂入硅酸盐反应器。工艺过程其余部分的二氧化硅源可以是普通砂。与硅酸盐反应有关的二氧化硅量可以变化，但是因为关系到磨细二氧化硅的价格，提供给硅酸盐反应器中的二氧化硅量最好维持在一个最低限度，即正好够与苏打灰完全反应的量。在这些量下，产品会主要是碱的偏硅酸盐。如果现有二氧化硅量实质上超过以化学当量计完成偏硅酸盐反应所要求的量，则就可产生碱的原硅酸盐。用于硅酸盐反应器的二氧化硅适宜的颗粒尺寸可以是200—235目（美国标准筛尺寸）诸如以

“Supersil”的名字出售的磨细玻璃砂。较大颗粒尺寸可以使用，但反应速率就会降低，从而要求一个较大的罐来使反应完全。但是，在允许的温度范围上面部分，颗粒尺寸对反应速率的影响可以减小，可以采用更粗的砂而无实质性的不利。使用比上述范围更细的颗粒尺寸也更有利，只是受被气流过分地带走更细材料的倾向的限制。通过在离开硅酸盐反应器的排放气流上的吸尘器可以允许某些颗粒带走并加以控制。

硅酸盐反应器中的温度最好是能最大限度地缩短反应时间，但

受到当固体处于约 $1600^{\circ}\text{F}$  ( $870^{\circ}\text{C}$ ) 的温度时发生熔融倾向的限制, 该温度稍高于苏打灰的熔点。这种较高的温度可有所变化, 这取决于二氧化硅和苏打灰的特种混合物以及所提供的拌和量。引入硅酸盐反应器的气体可处于稍高于固体所需最高温度的温度下。例如, 从煅烧炉引入硅酸盐反应器的排放气体可处于高达 $1700-1800^{\circ}\text{F}$  ( $930^{\circ}\text{C}-980^{\circ}\text{C}$ ) 的温度下。据报道, 二氧化硅和苏打灰之间的固态反应在理论上开始于低至 $570^{\circ}\text{F}$  ( $300^{\circ}\text{C}$ ) 的温度, 但在这样的温度下反应时间会非常慢。据报道, 在 $1470^{\circ}\text{F}$  ( $800^{\circ}\text{C}$ ) 下, 形成钠的硅酸盐的最大反应速率(即在最细的颗粒尺寸(上)为 $0.083\%$ /分钟, 这在如图示的回转窑中实现完成是可行的。基本上完成苏打灰的反应提供最大的益处, 但比完全反应稍差一些则可以允许减小反应器的尺寸。即使只完成 $50\%$ 或更少些, 也能达到相当大的益处。

在确定反应时间以后, 就可按以下等式计算给定产量的回转窑 20:

$$t = 2.28 \quad L / N D S, \text{ 其中}$$

$t$  = 停留时间, 分钟

$D$  = 直径, 呎

$L$  = 长度, 呎

$N$  = 回转速度, 转数/分钟

$S$  = 斜度, 吋/呎

可用一个螺旋喂料器<sup>21</sup>将二氧化硅和苏打灰的混合物喂入硅酸

盐反应器20，或将各组分分别喂入。从煅烧器10排出的气体可通过排放导管22直接进入硅酸盐反应器20。炉套23封闭住回转窑20的另一端并将其排出的气体引向排放导管24。调节进入回转窑20的气体温度，可用一报导管25将从排放导管24再循环的空气或气体在排放导管22上输送出去。为再循环排出气体在导管25中可装备一个风扇26。

在仍处于高温时将从煅烧炉10和硅酸盐反应器20得到的产品汇集在一起，并提供附加热量促进熔融和形成玻璃的反应。将两部分配料汇集在一起并熔融的方式可以变化。一个简单的方法可将两股液流沉入到一个传统的箱型熔炉中。但示于图中的是最好的装置，其中将两股液流在液化罐30中汇合并促进熔融。这种类型装置已披露于美国专利第4,381,934号(Kunkle等人)中。一个大型液化器的优选的结构示于美国专利第4,668,272(Newcamp等人)中。在这个优选的装置实体中，该液化器30包括一个旋转的圆筒31和一个固定的盖板32。盖板32可由陶瓷耐火材料、水冷的金属制成，或二者的结合。投配料材料的倾斜衬33固定在圆筒31的内部。由于将回转窑10和20的产物喂到衬垫33上，该产物由于圆筒旋转通过各自的喂料位置而成为混合状态。当材料落下到衬垫33的表面时，就发生进一步的搅拌。可由燃烧器34向液化器30内部提供热量，该燃烧器34可延伸穿过盖板。这样的装置只是用来激发熔融过程，即，使粉状材料呈半熔融、可流动状态。由于倾斜的表面33，该半熔融的材料在熔融完成之前从液化器经过输出口35自由地流动。按照本工艺中已知的方法，玻璃的熔融和提纯可在随后的阶段(未示出)来

完成。可用于随后阶段的工艺技术的实例披露于美国专利第 4,610,711 号( Matesa 等人)、第4,654,068 号( Kunkle 等人)或第4,738,938 ( Kunkle 等人)。因为要喂入液化器30的材料经过预热并经受吸热化学反应,所以液化器热量的需要量显著地减少。为了减小在液化器30中要求的燃烧量和加大尺寸相对小的液化器罐的产量率起见,这是有利的。燃烧器34最好用氧气燃烧,以便减少排放气体的体积。从液化器排出的气体可借助与盖板32上的开口相接的导管36通入硅酸盐反应器。

在一个计算的实例中,200 吨/天的碱-石灰-二氧化硅玻璃的产品总共消耗2300万BTU/小时。煅烧炉是一个20呎(6 米)长、内径5 呎(1.5 米)的回转窑,消耗1540万BTU/小时,燃料为煤。经过设计,硅酸盐反应器是一个170 呎(51米)长内径6 呎(1.8 米)的回转窑,可以生产出约800 ° F(425 °C)的出口温度的硅酸盐。硅酸盐反应器要求2800万BTU/小时,其中的180 万BTU/小时由辅助燃烧器提供,其余的由煅烧炉和液化器的废气供应。液化器燃烧器消耗350 万BTU/小时。

为了披露本发明所知的最好的模式,根据特别的具体实例宣布对本发明的描述,但应当明白:其它对本工艺中的这些技能有明显修改和改良都可借助,而不脱离本发明在下述权利要求中所限定的范围。

