DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(19) **DD** (11) **258 793 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 03 B 5/00**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

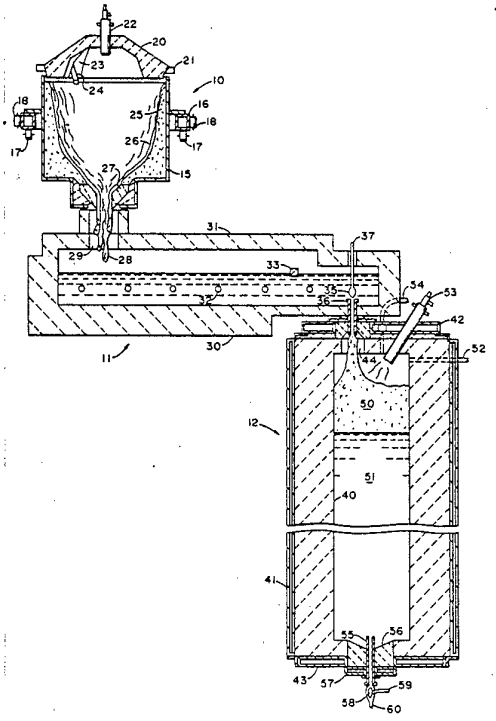
(21)	AP C 03 B / 298 846 7	(22)	31.12.86	(44)	03.08.88
(31)	815494	(32)	02.01.86	(33)	US
	894143		07.08.86		

(71) siehe (73)
(72) Kunkle, Gerald E.; Welton, Wright M.; Schwenninger, Ronald L., US
(73) PPG INDUSTRIES, INC., Pittsburgh 22, Pennsylvania, One PPG Place, US
(74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Verfahren und Anlage zum Schmelzen und Läutern von Glasmaterial

(55) Verfahren, Anlage, Schmelzen, Läutern, Glasmaterial, Vakuumkammer, Gemengestoffe, gasförmige Nebenprodukte, austreiben, verflüssigtes Material, Wärmeenergie

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zum Vakuumläutern bei der großtechnischen, kontinuierlichen Glasherstellung. Gemäß der Erfindung werden die Gemengestoffe zuerst in einer speziell für diesen Verfahrensschritt ausgelegten Stufe verflüssigt und das verflüssigte Material einer zweiten Stufe zugeführt, in der das Auflösen der festen Teilchen im wesentlichen zu Ende geführt wird. Die Temperatur des Materials wird dabei auf eine Temperatur erhöht, die eine Viskosität ermöglicht, die für die Läuterung geeignet ist. Anschließend wird das geschmolzene Material in die Vakuumkammer befördert. Dabei wird ein großer Teil der vom Schmelzen stammenden gasförmigen Nebenprodukte ausgetrieben, bevor das Material dem Vakuum ausgesetzt wird sowie der Bereich der größten Gasentwicklung von der Läuterungszone getrennt. Dadurch werden Stoffe, die die ersten Stufen des Schmelzens durchlaufen, nicht mit Teilen der der Läuterung unterzogenen Schmelze vermischt. Da der wesentliche Teil der Wärmeenergie beim Schmelzen zugeführt wird, und zwar bevor das Material in die Läuterungsstufe gelangt und ein weiteres Erwärmen der Läuterungsstufe im wesentlichen unnötig ist, wird eine übermäßige Konvektion der Schmelze in der Läuterungszone verhindert. Dadurch wird die Erosion der Anlage reduziert und ein Mischen von unvollständig geläuterten mit ausreichend geläuterten Teilen vermieden.
Figur



ISSN 0433-6461

9 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Schmelzen und Läutern von glasartigem Material oder dergleichen, indem eine Schmelze des Materials erzeugt wird, **gekennzeichnet dadurch,** daß das geschmolzene Material bei seinem Eintritt in einen auf subatmosphärischem Druck gehaltenen Raum über einem Bad des flüssigen Materials geschäumt wird, der Schaum in die Masse des geschmolzenen Materials hinein zusammenfällt und geschmolzenes Material aus der Masse des geschmolzenen Materials abgezogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß das geschmolzene Material durch eine mit einem Ventil versehene Öffnung in den subatmosphärischen Raum über den Spiegel des geschmolzenen Materials zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Bewegung durch die Masse von geschmolzenem Material vorwiegend in senkrechter Richtung zu der Abziehstelle erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch,** daß der subatmosphärische Druck nicht mehr als die Hälfte des Luftdruckes beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **gekennzeichnet dadurch,** daß der subatmosphärische Druck nicht mehr als ein Drittel des Luftdruckes beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Druck in der Masse des geschmolzenen Materials auf der Höhe des Abziehens mindestens Luftdruck ist.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Abziehgeschwindigkeit durch Auslaßöffnungseinrichtungen gesteuert wird.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch,** daß das frisch geschäumte Material auf einer Masse des zuvor gebildeten Schaumes abgelagert wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch,** daß es sich bei dem Material, das geschmolzen und geläutert wird, um Glas handelt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **gekennzeichnet dadurch,** daß es sich bei dem Material, das geschmolzen und geläutert wird, um Natron-Kalk-Kieselsäureglas handelt.
11. Anlage zum Schmelzen und Läutern von glasartigen Stoffen oder dergleichen, **gekennzeichnet dadurch,** daß sie ein senkrecht verlaufendes Gefäß (12) für die Aufnahme einer Masse geschmolzenen Materials, Einlaßvorrichtungen (36) am oberen Abschnitt des Gefäßes für die Zuleitung von geschmolzenem Material zu dem Raum über der geschmolzenen Masse in dem Gefäß, Auslaßeinrichtungen (55) an einem unteren Abschnitt des Gefäßes für die Ableitung von geschmolzenem Material aus dem Gefäß, und Einrichtungen (52) für die Einwirkung eines subatmosphärischen Druckes auf den oberen Abschnitt des Gefäßes aufweist.
12. Anlage nach Anspruch 11, **gekennzeichnet dadurch,** daß mit der Einlaßeinrichtung (36) eine Vorrichtung (35) für die Steuerung der Fließgeschwindigkeit von hindurchgehendem geschmolzenem Material verbunden ist.
13. Anlage nach Anspruch 11 oder 12, **gekennzeichnet dadurch,** daß mit der Auslaßeinrichtung (55) eine Vorrichtung (58) zur Steuerung der Fließgeschwindigkeit von hindurchgehendem geschmolzenem Material verbunden ist.
14. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Gefäß eine im allgemeinen zylindrische Ausführung aufweist.
15. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Gefäß (12) mit einem gasdichten, Kühleinrichtungen (42, 43) enthaltenden Mantel (41) versehen ist.
16. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 15, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Höhe des Gefäßes nicht mehr als das Fünffache seiner Weite beträgt.
17. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 16, **gekennzeichnet dadurch,** daß eine Quelle (31) von geschmolzenem glasartigem Material mit der Einlaßeinrichtung (36) verbunden ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Läuterung von geschmolzenem Glas oder dergleichen. Genauer betrifft die Erfindung eine praktische Einrichtung für eine kontinuierliche großtechnische Anwendung einer verbesserten Läuterungstechnik.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Beim Schmelzen von Glas werden erhebliche Gasmengen infolge der Zersetzung von Gemengestoffen erzeugt. Andere Gase werden physikalisch durch die Gemengestoffe mitgeführt oder von Verbrennungswärmequellen in das schmelzende Glas geleitet. Der größte Teil des Gases entweicht in der Anfangsphase des Schmelzvorganges, aber ein Teil wird in der Schmelze festgehalten. Ein Teil des eingeschlossenen Gases löst sich in dem Glas, aber andere Teile bilden einzelne gasförmige Einschlüsse, die als Blasen oder „Keime" bekannt sind, die unerwünscht wären, wenn sie in unangemessen hohen Konzentrationen in dem Fertigglas verbleiben könnten. Die Gaseinschlüsse werden zur Oberfläche steigen und aus der Schmelze entweichen, wenn in dem Stadium des Glasherstellungsverfahrens, das als „Läuterung" oder „Klärung" bekannt ist, ausreichend Zeit dafür vorhanden ist. Normalerweise werden in der Läuterungszone hohe Temperaturen angewandt, um das Aufsteigen und Entweichen der gasförmigen Einschlüsse durch Verminderung der Viskosität der Schmelze und durch Vergrößerung des Blasendurchmessers zu beschleunigen. Die für die hohen Temperaturen, die bei dem Läuterungsvorgang angewandt werden, erforderliche Energie und die großen Schmelzgefäße, die für die Schaffung einer ausreichenden Verweilzeit, in der die gasförmigen Einschlüsse entweichen können, erforderlich sind, bilden die Hauptkosten eines Glasherstellungsverfahrens. Daher wäre es wünschenswert, den Läuterungsprozeß zu verbessern, um diese Kosten zu senken. Es ist bekannt, daß reduzierter Druck den Läuterungsprozeß unterstützen könnte, indem der Partialdruck der gelösten Gase über der Schmelze verringert wird. Durch eine Senkung des Druckes nimmt auch das Volumen der Blasen innerhalb der Schmelze zu, so daß ihr Aufsteigen zur Oberfläche beschleunigt wird. Da es praktisch unmöglich ist, ein gasdichtes Gefäß im Maßstab einer herkömmlichen Läuterungskammer, in der ein Vakuum geschaffen werden kann, zur Verfügung zu stellen, war die Anwendung der Vakuumläuterung auf verhältnismäßig kleine chargenweise Arbeitsgänge beschränkt, wie sie in den US-PSn 1.564.235; 2.781.411; 2.877.280; 3.338.694 und 3.442.622 dargelegt werden.
Kontinuierliche Vakuumläuterungsprozesse sind vorgeschlagen worden, haben aber wegen verschiedener Nachteile keine Anwendung für die großtechnische kontinuierliche Glasherstellung gefunden. In den in den US-PSn 805.139; 1.598.308 und 3.519.412 gezeigten kontinuierlichen Vakuumläuterungsanlagen entsteht ein großer Nachteil durch die Bedingung, daß verhältnismäßig enge vertikale Durchgänge, die in die Vakuumzone und aus dieser heraus führen, infolge der Druckdifferenz notwendig sind. Diese Durchgänge komplizieren die Konstruktion eines solchen Gefäßes, vor allem durch die Forderung von gasdichten Wandungen, sie erhöhen die Dauer, in der der Durchsatz mit verunreinigendem Feuerfestmaterial in Berührung kommt, und üben einen beträchtlichen viskosen Zug auf den Durchsatzstrom aus. Es ist zu beachten, daß eine erhebliche Höhe des Glases erforderlich ist, um selbst einen mäßigen Grad von Vakuum auszugleichen. Eine Veränderung des Ausstoßes eines solchen Systems ist ebenfalls ein Problem, vor allem angesichts des viskosen Zugfaktors. Flexibilität in der Ausstoßgeschwindigkeit ist bei einem kontinuierlichen Großverfahren wegen Veränderung im erzeugten Produkt (Dicke, Breite) und wegen wirtschaftlicher Faktoren, die die angestrebte Produktionsgeschwindigkeit beeinflussen, wichtig. In jedem der drei oben angeführten Patente kann die treibende Kraft für die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit durch die Durchgänge des Vakuumabschnittes nur durch die Vergrößerung der Tiefe der Schmelze vor dem Vakuumabschnitt im Verhältnis zur Tiefe der Schmelze hinter dem Vakuumabschnitt geschaffen werden. Die Bedeutung dieses Niveauunterschiedes wird durch den bei diesen Systemen typischen viskosen Zug noch verstärkt. Da beschleunigte Erosion der Seitenwandungen in Höhe der Oberfläche der Schmelze eintritt, wird die Erosion durch erhebliche Niveauveränderungen verschlimmert, wodurch die Qualität des Fertigglases verschlechtert wird.
Eine einfache Konstruktion wird in US-PS 3.429.684 gezeigt, bei der Gemengestoffe durch eine Vakuumschleuse zugeführt und oben in einer vertikal verlaufenden Vakuumkammer geschmolzen werden. Eine Veränderung des Durchsatzes scheint bei dieser Konstruktion eine Veränderung des in der Kammer herrschenden Vakuums erforderlich zu machen, wodurch der erzielte Läuterungsgrad nachteilig verändert würde. Das Schmelzen von Rohstoffen innerhalb der Vakuumkammer ist aus mehreren Gründen ein weiterer Nachteil dieser Ausführung. Zunächst würden große Schaummengen dadurch entstehen, daß die anfängliche Zersetzung der Rohstoffe unter Vakuum vorgenommen wird, so daß ein Gefäß gebraucht würde, das für die Aufnahme des Schaumes ausreichend groß ist. Zweitens besteht die Gefahr, daß Rohstoffe in einer kurzen Zirkulation zu dem Ausstoßstrom gelangen, so daß ausreichendes Schmelzen und Läutern verhindert werden. Drittens ist es bei der Durchführung der ersten Stufen von Schmelzen und Erhitzen der Schmelze auf eine Läuterungstemperatur innerhalb des Vakuumgefäßes erforderlich, das große Wärmemengen der Schmelze in dem Gefäß zugeführt werden. Eine solche große Wärmezufuhr zu dem Gefäß induziert unweigerlich Konvektionsströme innerhalb der Schmelze, wodurch die Erosion der Wandungen verstärkt wird, die dann zur Verunreinigung des geläuterten Produktstromes führt. Viertens würde durch die Zersetzung von Gemengecarbonaten freigesetztes Kohlendioxid einen verhältnismäßig hohen Partialdruck von Kohlendioxid innerhalb des Gefäßes erzeugen, wodurch die Fähigkeit des reduzierten Druckes, Kohlendioxid aus der Schmelze zu entfernen, zumindest teilweise zunichte gemacht würde.
US-PS 4.195.982 beschreibt anfängliches Schmelzen von Glas unter erhöhtem Druck und anschließend Läuterung des Glases in einer getrennten Kammer bei einem geringeren Druck. Beide Kammern werden erhitzt.
US-PS 4.110.098 beschreibt ein Verfahren mit absichtlicher Schäumung des Glases zur Unterstützung der Läuterung. Dieses Schäumen wird durch intensive Hitze und chemische Schäumungsmittel bei Luftdruck ausgelöst.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Durch die Erfindung werden ein Verfahren und eine Anlage zur Verfügung gestellt, mit deren Hilfe die Vakuumläuterung in einem großtechnischen, kontinuierlichen Glasherstellungsprozeß in einer Weise angewandt werden kann, durch die die Nachteile des bisherigen Standes der Technik erfolgreich und wirtschaftlich ausgeschaltet werden können. Geschmolzenes Glas wird in die Vakuumläuterungskammer befördert, nachdem der größte Teil der für das Schmelzen erforderlichen Wärmeenergie der Schmelze zugeführt worden ist, so daß in der Vakuumkammer nur wenig oder keine Wärmeenergie dem geschmolzenen Material zugeführt werden muß. Vorzugsweise wird in der Vakuumstufe nicht mehr Wärme hinzugefügt als für den Ausgleich der durch die Gefäßwandungen verlorengegangenen Wärme erforderlich ist. Bei ausreichend hohen Durchsatzgeschwindigkeiten kann die Vakuumkammer vollkommen ohne andere Wärmezufuhr als die von dem eintretenden flüssigen Glas selbst stammende auskommen. In bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielen werden Gemengestoffe zuerst in einer

speziell für diesen Verfahrensschritt eingerichteten Stufe verflüssigt, und das verflüssigte Material wird einer zweiten Stufe zugeführt, in der das Auflösen der festen Teilchen im wesentlichen zu Ende geführt wird und die Temperatur des Materials auf eine Temperatur erhöht werden kann, die für die Erzielung einer für die Läuterung geeigneten Viskosität erforderlich ist. Anschließend wird das geschmolzene Material in die Vakuumkammer transportiert. Dabei wird ein großer Teil der vom Schmelzen stammenden gasförmigen Nebenprodukte ausgetrieben, bevor das Material dem Vakuum ausgesetzt wird, und der Bereich der größten Gasentwicklung wird von der Läuterungszone getrennt, so daß Stoffe, die die ersten Stufen des Schmelzens durchlaufen, nicht mit Teilen der der Läuterung unterzogenen Schmelze vermischt werden können. Da der größte Teil des Wärmebedarfs oder der gesamte für das Schmelzen zur Verfügung gestellt wurde, bevor das Material in die Vakuumläuterungsstufe eintritt, und das Erhitzen der Läuterungsstufe daher im wesentlichen unnötig wird, kann eine übermäßige Konvektion der Schmelze in der Läuterungszone verhindert werden. Dadurch wird die Gefäßerosion reduziert und die Möglichkeit, daß unvollständig geläuterte Teile der Schmelze mit besser geläuterten Teilen vermischt werden, verringert. Die durch das Vakuum für den Läuterungsprozeß geschaffene Unterstützung ermöglicht die Anwendung von niedrigeren Temperaturen für die Läuterung. Niedrigere Temperaturen stellen nicht nur einen Vorteil in bezug auf geringeren Energieverbrauch dar, sondern auch hinsichtlich einer verringerten Korrosionswirkung am Gefäß. Glas, das normalerweise bei Spitzentemperaturen in der Größenordnung von 1520°C geläutert wird, kann im gleichen Umfang bei Temperaturen, die nicht mehr als etwa 1425°C, oder sogar 1370°C oder weniger betragen, je nach der Stärke des angewandten Vakuums geläutert werden.

Theoretisch soll durch die Schaffung von Schaum in der Vakuumläuterungskammer die Entfernung von Gasen aus der Schmelze beträchtlich verstärkt werden. Die durch den Schaum geschaffene dünne Schicht und große wirksame Oberfläche erhöhen die Einwirkung der Niederdruckbedingungen und beschleunigen den Transport der Gase aus der Flüssigphase. Dies steht im Gegensatz zur herkömmlichen Läuterung, bei der eine Verweilzeit vorgesehen werden muß, damit die Blasen an die Oberfläche steigen und aus der viskosen Schmelze entweichen können, so daß eine große flüssige Schmelzmasse vorhanden sein muß. Durch die erfindungsgemäße Vakuumläuterung kann ein bestimmter Grad von Läuterung in einem beträchtlich kleineren Raum erzielt werden. In bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielen können die günstigen Einflüsse durch die Einwirkung von Vakuum auf die geschäumte Schmelze erhöht werden, wenn das Material bei seinem Eintritt in das Vakuumgefäß geschäumt wird, bevor es zur Masse des darin vorhandenen geschmolzenen Materials gelangt und vorzugsweise bevor der eintretende Strom in die Schaumschicht eindringt.

Ein anderer erfindungsgemäßer Aspekt betrifft Vorteile bei der Durchsatzsteuerung bei einem kontinuierlichen Läuterungsvorgang. Verflüssigtes Material wird in das obere Ende der Vakuumkammer durch Ventileinrichtungen abgegeben, und geläuterte Schmelze wird vom unteren Ende der Vakuumkammer durch eine andere Ventilvorrichtung abgegeben. Die Höhe der in der Vakuumkammer enthaltenen Flüssigkeit muß wenigstens etwas über der für den Ausgleich des Vakuums erforderlichen Höhe liegen, so daß die Schmelze durch Schwerkraft aus dem Auslaß ausfließen kann. Da ein Flüssigkeitsstand vorhanden ist, der höher als der für das Auslaufen erforderliche Mindeststand ist, kann die Durchsatzgeschwindigkeit mit Hilfe von Ventilen ohne Veränderung des Vakuumdruckes in der Kammer und ohne Veränderung des Flüssigkeitsstandes in der Kammer gesteuert werden. Umgekehrt kann ein Bereich von Vakuumdrücken ohne Umstellung der Durchsatzgeschwindigkeit angewandt werden. Neben den Ventilen weist das System einen verhältnismäßig geringen Widerstand gegen das hindurchfließende geschmolzene Material auf.

In einer bestimmten erfindungsgemäßen Anlage ist nicht nur der Durchsatz variabel, sondern die Leistungsfähigkeit ist relativ unabhängig von der Größe des Systems, im Gegensatz zu herkömmlichen tank-artigen Rezirkulationsläuterungswannen, die bei Einrichtungen mit geringem Volumen nicht wirksam arbeiten. Die Erfindung kann daher auch mit Erfolg für einen breiten Bereich von Glasherstellungsarbeitsgängen angewandt werden.

Die bevorzugte Ausführung für die Vakuumläuterungskammer ist ein senkrecht verlaufender Behälter, am besten in Form eines aufrechtstehenden Zylinders. Verflüssigtes Material wird in den Freiraum über dem in dem Gefäß befindlichen geschmolzenen Material eingeleitet. Nach der Einstellung des reduzierten Druckes in dem Freiraum schäumt zumindest ein wesentlicher Teil des Materials, weil in dem Material gelöste Gase entweichen und in dem Material vorhandene Blasen und Keime größer werden. Durch die Schaumbildung wird die dem reduzierten Druck ausgesetzte wirksame Oberfläche beträchtlich vergrößert und unterstützt dadurch die Entfernung von gasförmigen Bestandteilen aus der flüssigen Phase. Die Erzeugung des Schaumes über dem im Gefäß befindlichen flüssigen Bad, anstatt von dem flüssigen Bad selbst ist für das Zusammenfallen des Schaumes günstig und trägt zum Entweichen von Gasen bei. Es wurde auch gefunden, daß die Ablagerung von neu erzeugtem Schaum auf einer Schaumschicht das Zusammenfallen des Schaumes beschleunigt. Ein weiterer Vorteil der senkrecht verlaufenden Geometrie liegt darin, daß Schichtenbildung auftritt, weil das weniger dichte, Schaum oder Blasen enthaltende Material am oberen Ende verbleibt, so daß der gesamte Massentransport von der Schaumregion entfernt erfolgt, wodurch es unwahrscheinlich wird, daß irgendwelches ungeläutertes Material in den Produktstrom aufgenommen werden könnte. Durch das Austreiben von Gasen aus der Schmelze bei reduziertem Druck wird die Konzentration von in der Schmelze gelösten Gasen bei atmosphärischem Druck unter ihre Sättigungspunkte gesenkt. Da das geschmolzene Material nach unten zu einem Auslaß im Boden läuft, führt der infolge der Tiefe der Schmelze in dem Gefäß steigende Druck dazu, daß alle Restgase in Lösung bleiben und das Volumen etwa zurückbleibender kleiner Keime verringert wird. Die Lösung von Gasen kann auch dadurch unterstützt werden, daß die Temperatur in dem Maße, wie sich das Material zum Ausgang bewegt, gesenkt wird. Durch die geringe Konzentration von Gasen, die nach der Vakuumläuterung zurückbleiben, wird außerdem die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung von Blasen in nachfolgenden Stufen des Glasherstellungsverfahrens verringert, die aber bei der herkömmlichen Läuterung häufig ein Problem ist.

Beim großtechnischen Schmelzen von Glas, vor allem von Natron-Kalk-Kieselsäureglas werden Natriumsulfat oder Calciumsulfat oder andere Schwefelquellen gewöhnlich in die Gemengestoffe zur Unterstützung des Schmelz- und Läuterungsverfahrens eingemischt. Antimon, Arsen und Fluor sind gleichfalls als Läuterungshilfsmittel bekannt. Die Gegenwart von Läuterungshilfsmitteln wie Schwefel in der Schmelze hat sich bei der Läuterung mit Vakuum als ein Problem herausgestellt, weil große Schaummengen erzeugt werden und weil die keramischen feuerfesten Wandungen eines Vakuumläuterungsgefäßes angegriffen werden. Aber bisher waren wirksames Schmelzen und Läutern von Glas ohne die Läuterungshilfsmittel nur schwer zu erzielen. Es besteht jedoch ein weiterer erfindungsgemäßer Aspekt darin, daß Glas zu einem hohen Qualitätsstandard geschmolzen und geläutert werden kann, wenn nur wenig oder kein chemisches Läuterungsmittel eingesetzt wird. Durch die Erfindung ist das möglich, weil die Schmelz- und Läuterungsschritte in einzelnen Stufen ausgeführt werden, wobei jeder Schritt ein Verfahren umfassen kann,

durch das die Anwendung chemischer Läuterungshilfsmittel auf ein Minimum gesenkt oder vermieden werden kann. Es wird allgemein angenommen, daß die Ansammlung und das Aufsteigen von Blasen aus einem flüssigen Badinneren durch chemische Läuterungshilfsmittel beschleunigt wird, aber vermutlich spielt ein solcher Mechanismus in dem erfindungsgemäßen Läuterungsprozeß höchstens eine untergeordnete Rolle. Es wird also keinen erheblichen Einfluß auf die Qualität erzielt, wenn auf Läuterungshilfsmittel verzichtet oder deren Menge beträchtlich verringert wird. Der Verzicht auf die Läuterungshilfsmittel oder deren Verringerung ist auch wegen der Einschränkung schädlicher Emissionen in die Umgebung wünschenswert. Bei dem Float-Prozeß zur Herstellung von Flachglas ist die Reduzierung des Schwefels oder dessen Ausschaltung aus dem Glas ein zusätzlicher Vorteil, weil Fehler vermieden werden können, die dadurch entstehen, daß Zinnsulfid in der Flachglasformkammer gebildet und verflüchtigt wird, das kondensiert und auf die Oberseite des Glases heruntertropft. Schwefel übt in Verbindung mit Eisen eine färbende Wirkung auf das Glas aus, so daß durch den Verzicht auf Schwefel bei der Läuterung eine genauere Steuerung der Farbe einiger Gläser möglich ist.
Besonders vorteilhaft ist die Anwendung des in US-PS 4.381.934 beschriebenen einzelnen Abschmelz-Verflüssigungsverfahrens, durch das die pulverförmigen Gemengestoffe den anfänglichen fließfähigen Zustand erreichen, bevor sie in dem betreffenden erfindungsgemäßen Schritt geläutert werden. Allerdings können auch andere Verflüssigungstechniken angewandt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Figur stellt einen Senkrechtschnitt durch drei Stufen eines Schmelzvorganges in Übereinstimmung mit einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform dar, der eine Verflüssigungsstufe, eine Schmelzstufe (Auflösungsstufe) und eine Vakuumläuterungsstufe umfaßt.
Die ausführliche Beschreibung wird in Verbindung mit einem Verfahren und einer Anlage, die speziell für das Glasschmelzen eingerichtet sind, vorgenommen, aber es ist vorgesehen, daß die Erfindung auch für die Verarbeitung anderer Werkstoffe anwendbar ist.
Nach der Figur besteht der gesamte erfindungsgemäße Schmelzvorgang vorzugsweise aus drei Stufen: einer Verflüssigungsstufe 10, einer Schmelzstufe 11 und einer Vakuumläuterungsstufe 12. Verschiedene Möglichkeiten könnten zur Einleitung des Schmelzens in der Verflüssigungsstufe 10 angewandt werden, aber eine sehr wirksame Anordnung für die Isolierung dieser Stufe des Prozesses und ihre wirtschaftliche Durchführung ist die in US-PS 4.381.934 dargelegte. Die grundlegende Konstruktion des Verflüssigungsgefäßes ist eine Trommel 15, die aus Stahl hergestellt werden kann und aus einem im allgemeinen zylindrischen Seitenwandabschnitt, einer im allgemeinen offenen Oberseite und einem bis auf eine Auslaßöffnung geschlossenen Bodenteil besteht. Die Trommel 15 ist drehbar um eine im wesentlichen senkrechte Achse montiert, zum Beispiel mit Hilfe eines sie umgebenden Halteringes 16, der drehbar auf einer Anzahl von Stützrädern 17 gelagert ist und von einer Anzahl von Einstellrädern 18 in seiner Lage gehalten wird. Ein im wesentlichen abgeschlossener Hohlraum wird innerhalb der Trommel 15 mit Hilfe einer Deckelkonstruktion 20 gebildet, die durch einen peripheralen Rahmen 21 zum Beispiel mit einer stationären Halterung versehen ist. Der Deckel 20 kann die verschiedensten Formen aufweisen, wie sie Fachleuten auf dem Gebiet der Konstruktion feuerfester Öfen bekannt sind. Die bevorzugte, in der Figur dargestellte Ausführungsform ist eine nach oben gewölbte, abgefederte Bogenkonstruktion, die aus zahlreichen feuerfesten Blöcken hergestellt wird. Es ist klar, daß monolithische oder flache, hängende Ausführungen für den Deckel angewandt werden können.
Wärme für die Verflüssigung des Gemengematerials kann durch einen oder mehrere, durch den Deckel 20 verlaufende Brenner 22 zur Verfügung gestellt werden. Vorzugsweise ist eine Anzahl von Brennern so um den Deckelrand herum angeordnet, daß deren Flammen auf eine weite Fläche des in der Trommel befindlichen Materials gerichtet sind. Die Brenner sind vorzugsweise wassergekühlt, um sie vor den harten Umgebungsbedingungen innerhalb des Gefäßes zu schützen. Abgase können aus dem Inneren des Verflüssigungsgefäßes durch eine Öffnung 23 im Deckel entweichen. Es empfiehlt sich, die Abwärme in den Abgasen zum Vorwärmen des Gemengematerials in einer (nicht gezeigten) Vorwärmestufe zu verwenden, wie in US-PS 4.519.814 dargelegt wird.
Gemengestoffe, vorzugsweise in einem pulverförmigen Zustand, können mit Hilfe einer Rutsche 24, die sich in der dargestellten Ausführungsform durch die Abgasöffnung 23 erstreckt, in den Hohlraum im Verflüssigungsgefäß zugeführt werden. Einzelheiten über die Anordnung der Beschickungsrutsche sind in der US-PS 4.529.428 zu finden. Die Gemengerutsche 24 endet dicht an den Seitenwandungen der Trommel 10, wodurch Gemengematerial auf die inneren Seitenwandabschnitte der Trommel befördert wird. Eine Schicht 25 des Gemengematerials bleibt auf der Innenwandung der Trommel 10 infolge der Drehung der Trommel liegen und dient als Isolierauskleidung. Wenn auf der Oberfläche der Auskleidung 25 befindliches Gemengematerial der in dem Hohlraum herrschenden Wärme ausgesetzt wird, dann bildet es eine verflüssigte Schicht 26, die an der geneigten Auskleidung nach unten zu einer zentralen Auslauföffnung im Boden des Gefäßes läuft. Der Auslauf kann mit einer keramischen feuerfesten Buchse 27 versehen sein. Ein Strom des verflüssigten Materials 28 fällt aus dem Verflüssigungsgefäß frei durch eine zu der zweiten Stufe 11 führende Öffnung 29. Die zweite Stufe kann als Schmelzgefäß bezeichnet werden, weil eine ihrer Aufgabe darin besteht, irgendwelche ungeschmolzenen Körnchen des Gemengematerials, die in dem aus dem Verflüssigungsgefäß 10 kommenden verflüssigten Strom 28 zurückgeblieben sind, vollständig aufzuschmelzen. Das verflüssigte Material ist zu diesem Zeitpunkt im allgemeinen nur teilweise geschmolzen und enthält ungeschmolzene Sandkörnchen und eine erhebliche gasförmige Phase. Bei einem typischen Natron-Kalk-Kieselsäure-Schmelzprozeß unter Verwendung von Carbonat-Gemengestoffen und Sulfaten als Läuterungshilfsmittel besteht die gasförmige Phase hauptsächlich aus Kohlenoxiden und Schwefeloxiden. Stickstoff kann auch aus eingeschlossener Luft vorhanden sein.
Das Schmelzgefäß 11 hat die Aufgabe, ungeschmolzene Teilchen in dem aus der ersten Stufe kommenden verflüssigten Material vollständig aufzuschmelzen, indem eine Verweilzeit an einer von der dahinterliegenden Läuterungsstufe getrennten Stelle vorgesehen wird. Ein Natron-Kalk-Kieselsäure-Gemenge wird praktisch bei einer Temperatur von etwa 1200°C verflüssigt und tritt mit einer Temperatur von etwa 1200°C bis etwa 1320°C in das Schmelzgefäß 11 ein, und bei dieser Temperatur werden zurückgebliebene ungeschmolzene Teilchen gewöhnlich aufgelöst, wenn eine ausreichende Verweildauer vorgesehen wird.
Das gezeigte Schmelzgefäß 11 weist die Form einer horizontal verlaufenden feuerfesten Wanne 30 mit einer feuerfesten Abdeckung 31 auf, bei der der Zulauf und der Auslauf an gegenüberliegenden Enden vorgesehen sind, damit eine ausreichende Verweilzeit gesichert ist. Die Tiefe des geschmolzenen Materials in dem Schmelzgefäß kann verhältnismäßig flach sein, um eine Rezirkulation von Material zu verhindern.

Obwohl für die Durchführung des Auflösungsschrittes keine beträchtliche Wärmeenergie zugeführt werden muß, kann Erhitzen den Prozeß beschleunigen, so daß die Größe des Schmelzgefäßes 11 verringert werden kann. Bedeutend vorteilhafter ist es jedoch, wenn das Material in der Auflösungsstufe erhitzt wird, um seine Temperatur als Vorbereitung für den nachfolgenden Läuterungsschritt zu erhöhen. Die Maximierung der Temperatur für die Läuterung ist für die Verringerung der Viskosität des Glases und die Erhöhung des Dampfdruckes der eingeschlossenen Gase günstig. Im allgemeinen hält man eine Temperatur von etwa 1520°C für die Läuterung von Natron-Kalk-Kieselsäure-Glas für günstig, aber wenn Vakuum zur Unterstützung der Läuterung angewandt wird, können niedrigere Spitzentemperaturen für die Läuterung ohne Qualitätseinbußen des Produktes eingesetzt werden. Der Umfang, in dem die Temperaturen vermindert werden können, hängt von der Stärke des Vakuums ab. Wenn die Läuterung erfindungsgemäß unter Vakuum vorgenommen wird, braucht die Glastemperatur daher auf nicht mehr als beispielsweise 1480°C, und wahlweise auf nicht mehr als 1430°C, vor der Läuterung gebracht zu werden. Wenn der untere, hier angeführte Bereich von Drücken angewandt wird, braucht die Temperatur in dem Läuterungsgefäß nicht mehr als 1370°C zu betragen. Durch Verringerungen der Spitzentemperaturen in dieser Größenordnung ergeben sich eine wesentlich längere Haltbarkeit des feuerfesten Gefäßes sowie Energieeinsparungen. Das in das Schmelzgefäß gelangende verflüssigte Material braucht nur mäßig erhitzt zu werden, um das geschmolzene Material für die Läuterung vorzubereiten.

Verbrennungswärmequellen könnten in der Schmelzstufe 11 eingesetzt werden, es wurde aber gefunden, daß sich diese Stufe sehr gut für elektrische Beheizung eignet, wofür zahlreiche Elektroden 32 eingesetzt werden können die sich, wie in der Figur gezeigt wird, horizontal durch die Seitenwandungen erstrecken. Die Wärme wird durch den Widerstand der Schmelze selbst gegen den elektrischen Strom erzeugt, der zwischen den Elektroden bei der normalerweise für das elektrische Schmelzen von Glas angewandten Technik fließt. Die Elektroden 32 können aus Kohlenstoff oder Molybdän bestehen und eine Fachleuten allgemein bekannte Ausführung aufweisen. In dem Schmelzgefäß kann eine Abschöpfvorrichtung 33 vorhanden sein, um zu verhindern, daß fließendes Material zum Auslaufende läuft.

Ein Ventil für die Steuerung des Materialflusses von der Schmelzstufe 11 zu der Läuterungsstufe 12 besteht aus einem axial mit einem Auslaufrohr 36 ausgerichteten Kolben 35. Die Welle 37 des Kolbens verläuft durch die Abdeckung 31 des Schmelzgefäßes, damit die Lücke zwischen Kolben 35 und Rohr 36 reguliert und dadurch die Fließgeschwindigkeit des Materials in die Läuterungsstufe verändert werden kann. Obwohl die Ventilanordnung bevorzugt wird, können andere Vorrichtungen für die Regulierung der Fließgeschwindigkeit des geschmolzenen Materials zur Läuterungsstufe, wie sie im Fachgebiet bekannt sind, eingesetzt werden. Ein Beispiel wäre die Anwendung von Heiz- und/oder Kühleinrichtungen in Verbindung mit dem Auslaufrohr, um die Viskosität und damit die Fließgeschwindigkeit des hindurchgehenden geschmolzenen Materials verändern zu können.

Die Läuterungsstufe 12 besteht vorzugsweise aus einem senkrecht stehenden Gefäß, das im allgemeinen zylindrisch sein kann und innen mit einer keramischen feuerfesten Auskleidung 40 versehen ist, die von einem gasdichten wassergekühlten Gehäuse umgeben ist. Das Feuerfestmaterial kann eine im Fachgebiet allgemein bekannte Aluminiumoxid-Zircondioxid-Siliciumdioxid-Zusammensetzung aufweisen. Das Gehäuse kann ein doppelwandiges zylindrisches Seitenwandteil 41 mit einem dazwischen befindlichen ringförmigen Wasserdurchlauf und runden Abschlußkühlern 42 und 43 besitzen. Eine (nicht gezeigte) Isolierschicht kann sich zwischen dem Feuerfestmaterial 40 und der Seitenwandung 41 befinden. Das Ventilrohr 36 kann aus einem feuerfesten Metall wie Platin hergestellt sein und sitzt abdichtend in einer Öffnung 44 am oberen Ende des Läuterungsgefäßes.

Da das geschmolzene Material durch das Rohr 36 läuft und dem reduzierten Druck innerhalb des Läuterungsgefäßes ausgesetzt wird, vergrößern in der Schmelze enthaltene Gase ihr Volumen, so daß eine auf der Flüssigkeitsmasse 51 liegende Schaumschicht 50 gebildet wird. In dem Maße, wie der Schaum zusammenfällt, wird er in die Flüssigkeitsmasse 51 aufgenommen. Innerhalb des Läuterungsgefäßes kann durch eine durch den oberen Abschnitt des Gefäßes verlaufende Vakuumleitung 52 unter dem Luftdruck liegender Druck geschaffen werden. In der hier gebrachten Bedeutung ist unter „Schäumen" zu verstehen, daß sich das Volumen des geschmolzenen Materials mindestens verdoppelt. Wenn das Material vollständig geschäumt ist, beträgt die Volumenzunahme gewöhnlich mehr als das Doppelte. Durch die Verteilung des geschmolzenen Materials als dünne Schichten eines Schaumes wird die dem reduzierten Druck ausgesetzte wirksame Oberfläche erheblich vergrößert. Daher wird eine Maximierung der Schäumwirkung angestrebt. Es wird außerdem günstig sein, wenn der Schaum den niedrigsten Drücken in dem System ausgesetzt wird, die die oben in dem Gefäß in dem Freiraum über der Flüssigkeit herrschen, und daher wird die Exponierung verbessert, wenn frisch zugeführtes, geschäumtes Material durch den Freiraum auf die Oberseite der Schaumschicht fallen kann. Es entspricht auch mehr dem Massendurchsatz in dem Gefäß, wenn frisch geschäumtes Material auf die Oberseite der Schaumschicht aufgebracht wird, anstatt Schaum aus der Oberfläche des unter der Schaumschicht befindlichen flüssigen Bades zu erzeugen. Je nach dem Druck in dem Vakuumraum und der Volumendurchsatzgeschwindigkeit des in das Läuterungsgefäß geführten geschmolzenen Materials kann der eintretende Strom entweder als ein allgemein kohärenter flüssiger Strom durch die Schaumschicht hindurchdringen, wodurch das Schäumen von der Oberfläche des Bades 51 erfolgt, oder der Strom kann sofort schäumen, wenn er dem reduzierten Druck ausgesetzt wird. Es kann jede Art Anwendung finden, aber aus den oben genannten Gründen hat sich die letztere Art als wirksam erwiesen.

Der Wärmegehalt des in das Läuterungsgefäß 12 gelangenden geschmolzenen Durchsatzmaterials kann ausreichen, um geeignete Temperaturen innerhalb des Gefäßes aufrechtzuerhalten, aber bei geringeren Durchsatzgeschwindigkeiten können die Energieverluste durch die Wandungen die Geschwindigkeit überschreiten, mit der Energie durch das geschmolzene Material in das Gefäß befördert wird. In einem solchen Fall kann es sich empfehlen, Erwärmung innerhalb des Läuterungsgefäßes vorzusehen, um eine unnötige Temperatursenkung zu vermeiden. Das Ausmaß der Erwärmung könnte verhältnismäßig gering sein, weil sie nur den Zweck haben würde, die Wärmeverluste durch die Wandungen zu kompensieren, und sie könnte mit Hilfe herkömmlicher elektrischer Heizeinrichtungen erfolgen, bei denen Elektroden radial durch die Seitenwandungen verlaufen und elektrischer Strom zwischen den Elektroden durch das Glas fließt.

Unabhängig von der Durchsatzgeschwindigkeit, kann der Raum über der geschmolzenen Masse 51 in dem Gefäß 12 möglicherweise kühler als erwünscht sein, weil geschmolzene Masse nicht vorhanden ist und weil die Abstrahlung von der geschmolzenen Masse durch die Schaumschicht 50 zurückgehalten wird. Infolgedessen kann der obere Teil der Schaumschicht kühler werden, wodurch nun die Viskosität des Schaumes erhöht und die Geschwindigkeit, mit der die Gase ausgestoßen wird, verringert wird. In diesem Fall hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn Vorrichtungen für die Erwärmung des Freiraumes über der Flüssigkeit und dem Schaum vorgesehen werden. Für diesen Zweck hat sich der Einsatz eines Brenners 53 und die Aufrechterhaltung von Verbrennung in dem Vakuumraum bewährt.

Am oberen Ende des Vakuumgefäßes kann eine Leitung 54 vorhanden sein, durch die eine geringe Menge Wasser periodisch auf den Schaum gespritzt werden kann. Es hat sich herausgestellt, das der Wasserstrahl das Zusammenfallen des Schaumes unterstützt.

Bei dem beschriebenen Ausführungsbeispiel wird geläutertes geschmolzenes Material mit Hilfe eines Auslaufrohres 55 aus einem feuerfesten Material wie Platin vom Boden des Läuterungsgefäßes 12 abgezogen. Der Auslauf könnte auch in einer Seitenwandung des Gefäßes im Bodenbereich angebracht sein. Das Auslaufrohr 55 erstreckt sich vorzugsweise über die Oberfläche des feuerfesten Bodenabschnittes 56, in dem es angebracht ist, um zu verhindern, daß irgendwelche Stückchen in den Ausstoßstrom gelangen. Der Bodenabschnitt 56 kann um das Rohr 55 herum etwas dünner sein, um die Isolierwirkung an dem Rohr zu reduzieren, so daß die Temperatur des Rohres erhöht werden kann, um ein Festwerden des Materials innerhalb des Rohres zu verhindern. Leckverluste um das Rohr herum werden durch einen Wasserkühler 57 unter dem Bodenabschnitt 56 ausgeschlossen. Die Fließgeschwindigkeit des geschmolzenen Materials aus dem Auslaufrohr 55 wird durch eine am Ende eines Stutzens 59 sitzende konische Drosseleinrichtung 58 gesteuert. Der Stutzen 59 ist mit (nicht gezeigten) mechanischen Vorrichtungen zur Einstellung der Höhe der Drosseleinrichtung 58 und dadurch des Spaltes zwischen der Drosseleinrichtung und dem Rohr 55 versehen, um auf diese Weise die Fließgeschwindigkeit aus diesem zu steuern. Ein flüssiger Strom 60 von geläutertem Material fällt frei vom Boden des Läuterungsgefäßes herunter und kann zu einer (nicht gezeigten) Formstation geleitet werden, in der es zu dem verlangten Produkt gestaltet werden kann. Zum Beispiel kann geläutertes Glas zu einer Float-Glas-Formwanne geleitet werden, in der das flüssige Glas auf einem Bad geschmolzenen Metalls zur Bildung einer flachen Glastafel schwimmt.

Wenn auch verschiedene Formen angewandt werden können, so weist das Läuterungsgefäß 12 doch vorzugsweise eine zylindrische Gestalt auf. Die zylindrische Form ist für die Konstruktion eines gasdichten Gefäßes vorteilhaft. Das Verhältnis von Kontaktbereich der Innenfläche zu Volumen wird auch durch einen runden Querschnitt auf ein Mindestmaß reduziert. Im Vergleich zu einer herkömmlichen Rezirkulations-Arbeitswanne vom Frischherd-Typ ist bei der erfindungsgemäßen Vakuumarbeitswanne nur ein Bruchteil des feuerfesten Kontaktbereichs erforderlich.

Die Höhe des in der Arbeitswanne 12 vorhandenen geschmolzenen Materials 51 wird durch die in der Kammer herrschende Höhe des Vakuums bestimmt. Die Druckhöhe infolge der Höhe der Flüssigkeit muß ausreichend sein, damit ein Druck am Auslauf geschaffen wird, der gleich oder höher als atmosphärischer ist, damit das Material frei aus dem Gefäß auslaufen kann. Die Höhe wird von der Dichte des geschmolzenen Materials abhängen, die bei einem Natron-Kalk-Kieselsäureglas bei den Temperaturen in der Läuterungsstufe etwa 2,3 beträgt. Eine Höhe, die über dem Minimum liegt, das zum Ausgleich des Vakuums erforderlich ist, kann erwünscht sein, um Schwankungen im Luftdruck auszugleichen, Veränderungen des Vakuums zu ermöglichen und ein kontinuierliches Fließen durch den Auslauf zu sichern. Die Bedingungen könnten so eingerichtet werden, daß das Fließen durch den Auslauf ohne Bodenvertileinrichtungen reguliert wird. Aber bei den bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielen wird eine beträchtlich größere Höhe vorgesehen, so daß die Fließgeschwindigkeit am Auslauf nicht durch den Vakuumdruck bestimmt wird, sondern eher durch mechanische Ventileinrichtungen, d. h. die Drosseleinrichtung 58. Durch eine solche Anordnung können die Durchsatzgeschwindigkeit und der Vakuumdruck unabhängig voneinander verändert werden. Alternativ könnte der Druck am Auslauf auch unter dem atmosphärischen liegen, wenn der Auslauf mit einer Pumpeinrichtung zur Überwindung der Druckdifferenz versehen wäre. Ein Beispiel einer Pumpe, die für die Verwendung bei flüssigem Glas vorgesehen ist, wird in US-PS 4.083.711 beschrieben, deren Offenbarung hier unter Bezugnahme einbezogen wird.

Die Druckausgleichsfunktion des Gefäßes 12 ist von seiner Weite unabhängig, und daher könnte das Gefäß theoretisch die Form eines engen, senkrechten Rohres aufweisen. Es wird jedoch ein verhältnismäßig weites Gefäß bevorzugt, weil dadurch Verweilzeit für die Reabsorption von Gasen, ein verminderter Fließwiderstand und die Verteilung von Wärme in den tieferen Abschnitt des Gefäßes ohne den Einsatz zusätzlicher äußerer Wärmequellen ermöglicht werden. Für diese Zwecke wird ein Verhältnis von Höhe zu Weite von nicht mehr als 5 zu 1 bevorzugt.

Die Vorteile des Vakuums bei dem Läuterungsprozeß werden stufenweise erzielt je niedriger der Druck, um so größer der Vorteil. Geringe Verringerungen des Druckes unter den Luftdruck können meßbare Verbesserungen bringen, um aber die Vakuumkammer wirtschaftlich rechtfertigen zu können, wird die Anwendung von erheblich reduzierten Drücken bevorzugt. So wird ein Druck von nicht mehr als einer halben Atmosphäre für die beträchtlichen Läuterungsverbesserungen, die bei Natron-Kalk-Kieselsäure-Flachglas erzielt werden können, bevorzugt. Eine erheblich größere Entfernung von Gasen wird bei Drücken von ein Drittel Atmosphäre oder weniger erreicht. Eine normale Zusammensetzung von klarem Natron-Kalk-Kieselsäure-Flachglas wurde bei einem absoluten Druck von 100 Torr geläutert und ergab ein Produkt mit einem Keim je 100 Kubikzentimeter, das ist ein für viele Glasprodukte annehmbarer Qualitätsgrad. Ein unter 100 Torr liegender Läuterungsdruck, zum Beispiel bei 20 bis 50 Torr, würde für die Herstellung einer handelsüblichen Float-Glas-Qualität mit etwa einem Keim je 1 000 bis 10 000 Kubikzentimeter bevorzugt. Keime mit weniger als 0,01 Millimeter Durchmesser werden als verschwindend klein angesehen und nicht in die Keimzählungen einbezogen.

Schmelz- und Läuterungshilfsmittel wie Schwefel- oder Fluorverbindungen werden normalerweise in Glasgemengen vorhanden sein, aber sie erzeugen einen wesentlichen Teil der unerwünschten Emissionen im Abgas von Glasschmelzöfen. Ihre Ausschaltung wäre natürlich zu wünschen, um aber die höchsten Qualitätsstandards, vor allem bei Flachglas, erzielen zu können, wurde der Einsatz von Hilfsmitteln für nötig gehalten. Außerdem wurde festgestellt, daß Schwefelquellen (z. B. Natriumsulfat, Calciumsulfat) unter Vakuum zu übermäßiger Schaumbildung führen. Im allgemeinen enthält eine Flachglascharge Natriumsulfat in den Mengen von etwa 5 bis 15 Masseteile je 1 000 Masseteile Kieselsäure-Ausgangsmaterial (Sand), wobei man etwa 10 Masseteile für günstig hält, um ausreichende Läuterung zu erreichen. Wurde jedoch erfindungsgemäß gearbeitet, erwies es sich als besser Natriumsulfat auf 2 Masseteile zu beschränken, um einen beherrschbaren Schäumungsgrad zu erzielen, und trotzdem wurde gefunden, daß die Läuterung nicht nachteilig beeinflußt wurde. Am günstigsten ist es, wenn das Natriumsulfat mit nicht mehr als einem Teil pro 1 000 Teile Sand verwendet wird, wobei ein halbes Teil ein besonders vorteilhaftes Beispiel ist. Diese Masseverhältnisse wurden für Natriumsulfat angeführt, es dürfte aber klar sein, daß sie durch relative Molekülmassenverhältnisse für andere Schwefelquellen umgerechnet werden können. Der vollständige Verzicht auf Läuterungshilfsmittel ist mit Hilfe der Erfindung möglich, obwohl Spurenmengen von Schwefel praktisch in anderen Gemengestoffen vorhanden sind, so daß kleine Schwefelmengen selbst dann vorhanden sein können, wenn Schwefel nicht absichtlich zu dem Gemenge gegeben wurde.

Es wurde keine nennenswerte nachteilige Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften von Glas festgestellt, das dem erfindungsgemäßen Vakuumläuterungsverfahren unterzogen wurde. Die Vakuumbehandlung hat allerdings einen gewissen nachweisbaren Einfluß auf die Zusammensetzung des Glases, so daß nach diesem Verfahren hergestelltes Glas von der gleichen Glasart, die aber mit Hilfe eines herkömmlichen großtechnischen Verfahrens produziert wurde, zu unterscheiden ist. Es zeigte

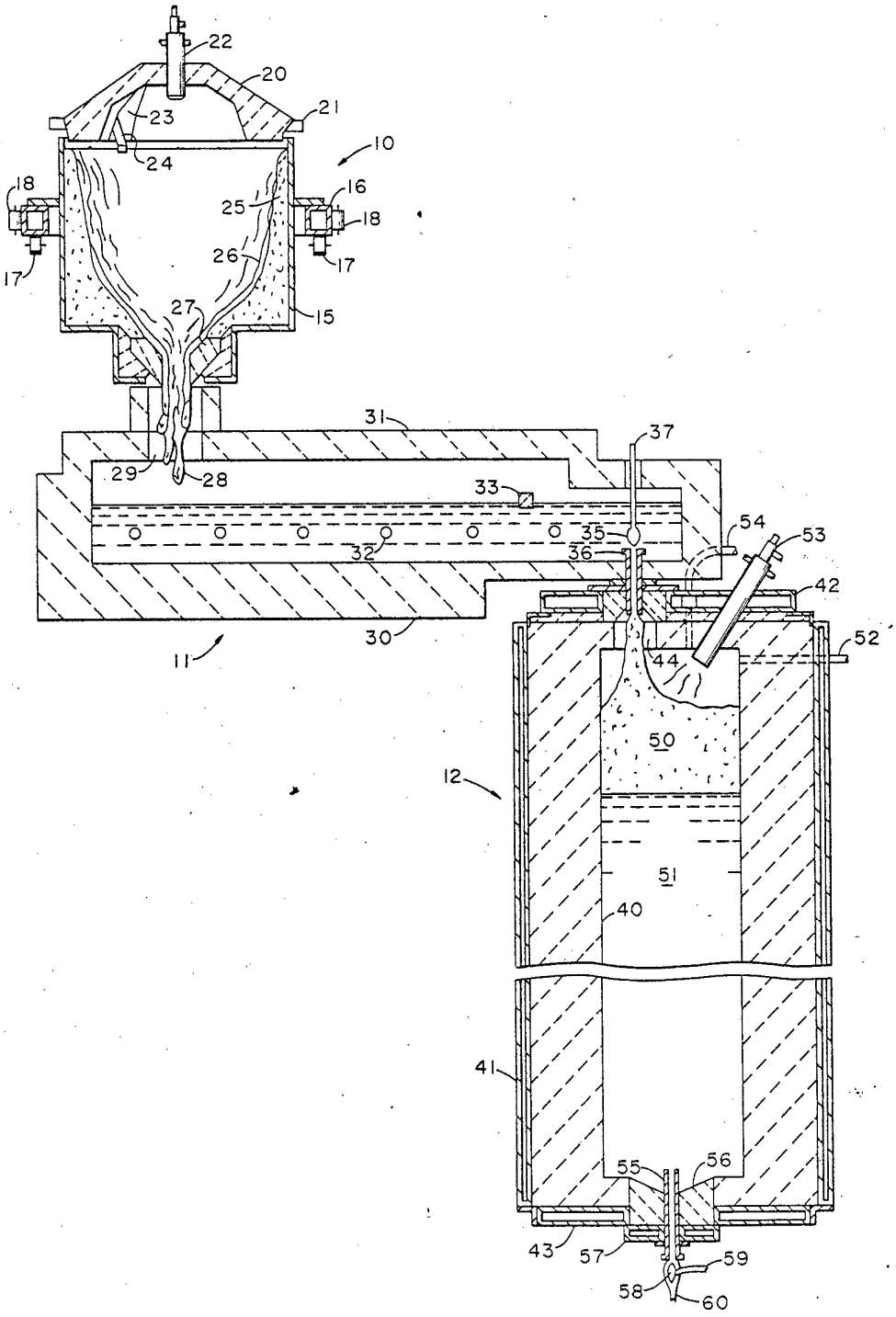
sich, daß durch die Vakuumbehandlung die Konzentration flüchtiger gasförmiger Bestandteile, vor allem die der Läuterungshilfsmittel wie Schwefel, auf Werte reduziert wurde, die niedriger waren als die mit herkömmlichen Verfahren erzielten Gleichgewichtswerte. Von Glas, das in kleinen Tiegelschmelzen oder dergleichen erzeugt wird, wird manchmal berichtet, daß es einen sehr geringen oder keinen Restgehalt an Läuterungshilfsmitteln habe. Das ist darauf zurückzuführen, daß bei nicht-kontinuierlichen Schmelzprozessen sehr lange Zeiten für die Läuterung vorgesehen werden können, so daß chemische Läuterungshilfsmittel unnötig werden. Kleine Schmelzen können auch oft aus chemisch reinen Rohstoffen und aus Oxidrohstoffen hergestellt werden, die im Gegensatz zu herkömmlichen Carbonatmineral-Gemengestoffen keine nennenswerten Volumen gasförmiger Nebenprodukte erzeugen. Dagegen sind Natron-Kalk-Kieselsäureglasprodukte, die mit Hilfe kontinuierlicher Schmelzprozesse in Massenproduktion hergestellt werden, durch beträchtliche Mengen zurückgebliebener Läuterungshilfsmittel gekennzeichnet. Zu solchen Produkten wären Glasscheiben für das Verglasen von Sichtöffnungen in Gebäuden und Fahrzeugen (z. B. Float-Glas) und Behälterware (z. B. Flaschen) zu zählen. In solchen Produkten liegt der Restschwefelgehalt (ausgedrückt als SO_3) im allgemeinen in der Größenordnung von 0,2 Ma.-% und selten bei weniger als 0,1 %. Selbst wenn keine absichtliche Zugabe von Schwefelläuterungshilfsmittel zu dem Gemenge erfolgt, so sind mindestens 0,02% SO_3 normalerweise in einem Natron-Kalk-Kieselsäureglas nachzuweisen, daß in einer herkömmlichen kontinuierlichen Schmelzwanne hergestellt wurde. Flachglas für durchsichtige Fensterverglasungszwecke hat normalerweise mehr als 0,05% SO_3. Im Gegensatz dazu kann Natron-Kalk-Kieselsäureglas kontinuierlich mit Hilfe der Erfindung bei den bevorzugten Vakuumwerten mit weniger als 0,02% Rest-SO_3 hergestellt werden, selbst wenn verhältnismäßig geringe Mengen Schwefelläuterungshilfsmittel dem Gemenge nach obiger Beschreibung zugesetzt werden, und mit weniger als 0,01% SO_3, wenn keine absichtliche Zugabe von Schwefel erfolgt ist. Bei den niedrigsten Drücken sind ohne absichtliche Schwefelzugabe SO_3-Gehalte von weniger als 0,005% erreichbar. Handelsübliches Natron-Kalk-Kieselsäureglas, das gewöhnlich mit Schwefelverbindungen geläutert wurde, kann folgendermaßen charakterisiert werden:

	Ma.-%
SiO_2	70–74
Na_2O	12–16
CaO	8–12
MgO	0–5
Al_2O_3	0–3
K_2O	0–3
BaO	0–1
Fe_2O_3	0–1

Geringe Menge von Färbemitteln oder anderen Läuterungshilfsmitteln können ebenfalls vorhanden sein. Arsen-, Antimon-, Fluor- und Lithiumverbindungen werden manchmal als Läuterungshilfsmittel verwendet, und Rückstände können in dieser Glasart nachgewiesen werden. Eine Tafel Float-Glas oder eine Flasche sind übliche handelsübliche Ausführungsbeispiele mit der obigen Zusammensetzung.
Eine mit Hilfe des Float-Prozesses hergestellte Glastafel (d. h. auf flüssigem Zinn schwimmend) ist durch meßbare Mengen Zinnoxid gekennzeichnet, das auf mindestens einer Seite in Oberflächenbereiche des Glases eingedrungen ist. Im allgemeinen hat ein Stück Float-Glas eine SnO_2-Konzentration von mindestens 0,05 Ma.-% in den allerersten Mikrometern unter der Oberfläche, die mit dem Zinn in Berührung gestanden hat. Weil für den Float-Prozeß ein verhältnismäßig großer kontinuierlicher Schmelzofen des Typs, für den herkömmlich erhebliche Mengen schwefelhaltiger Läuterungshilfsmittel erforderlich sind, eingesetzt werden muß, die Float-Glas durch SO_3-Mindestkonzentrationen gekennzeichnet, die höher als die allgemein oben für Natron-Kalk-Kieselsäureglas angegeben sind. Daher würde erfindungsgemäß geläutertes Float-Glas mit weniger als 0,08% SO_3 von herkömmlichem handelsüblichem Float-Glas zu unterscheiden sein. Die meisten Float-Gläser liegen in den folgenden Zusammensetzungsbereichen:

SiO_2	72–74 Ma.-%
Na_2O	12–14
CaO	8–10
MgO	3–5
Al_2O_3	0–2
K_2O	0–1
Fe_2O_3	0–1

Farbstoffe und Spuren anderer Substanzen können vorhanden sein. Obwohl die Beschreibung der bevorzugten Ausführungsbeispiele und einige der erfindungsgemäßen Vorteile kontinuierliche Prozesse der Glasherstellung oder dergleichen betreffen, so dürfte klar sein, daß durch nicht-kontinuierliche Läuterungsmaßnahmen zumindest einige der erfindungsgemäßen Vorteile erzielt werden können.
Andere als die dem Fachmann bekannten Abwandlungen sind in dem in den folgenden Ansprüchen definierten Geltungsbereich der Erfindung möglich.


22
20
21
23
24
10
18
16
25
18
17
26
17
27
15
31
37
29
28
33
54
53
35
32
36
42
52
11
30
44
50
12
51
40
41
55
56
43
57
59
58
60