



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

**PATENTSCHRIFT 141 015**

## Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>3</sup>

(11) 141 015 (44) 09.04.80 3(51) C 03 B 1/00

(21) WP C 03 B / 207 339 (22) 17.08.78

(71) siehe (72)

(72) Koschwitz, Nikolaus, Dipl.-Ing.; Maletzki, Karl-Heinz,  
Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Wissenschaftlich-Technischer Betrieb Wirtschaftsglas Bad  
Muskau, Büro für Schutzrechte, 7582 Bad Muskau, Heideweg 2

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Intensivierung des Schmelzprozesses für Alkali-Erdalkali-Silikatglas

(57) Die Erfindung dient der Intensivierung des Glasschmelzprozesses zur Alkali-Erdalkali-Silikatglasherstellung sowie der Herstellung glasbildender Ausgangsmaterialien mit verbessertem Einschmelzverhalten. Aufgabe der Erfindung ist die Verbesserung des Einschmelzprozesses glasbildender Ausgangsmaterialien sowie Herstellung glasbildender Ausgangsmaterialien mit verbessertem Einschmelzverhalten. Erfindungsgemäß werden glasbildende, mehrere schmelzbeschleunigende Phasen, insbesondere Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrate und Alkali-Erdalkalisilikathydrate enthaltende Ausgangsmaterialien hergestellt, durch Erhitzen auf Temperaturen unter 1000 °C unter Silikatbildung entkarbonisiert und zur Schmelze gebracht. Zur Herstellung glasbildender Ausgangsmaterialien werden vorgebildete Phasen verwendet oder im Ausgangsmaterial gebildet. Verfahrensschritte dazu sind Bildung und Fällung der Doppelkarbonate aus alkalikarbonatgesättigter Lösungsphase und Silikathydratbildung durch hydrothermalen SiO<sub>2</sub>-Trägeraufschluß während einer thermischen Behandlung unter Wasserdampf und/oder wasserdampfhaltigen Atmosphären in einer aus mehreren Zonen mit unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken bestehenden Vorrichtung. Die Erfindung kann allgemein zur Ausgangsmaterialherstellung und zur Intensivierung des Alkali-Erdalkali-Silikatglasherstellungsprozesses angewendet werden.



Verfahren und Vorrichtung zur Intensivierung des Schmelzprozesses für Alkali-Erdalkali-Silikatglas

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Intensivierung des Schmelzprozesses für Alkali-Erdalkali-Silikatgläser sowie Verfahren zur Herstellung glasbildender Ausgangsmaterialien für die Intensivierung des Schmelzprozesses und Vorrichtungen zur thermischen Behandlung von Reaktionsgemischen bei der Herstellung der glasbildenden Ausgangsmaterialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Glasschmelzprozeß ist gekennzeichnet durch Erhitzen eines Rohstoffgemisches, wobei im Rohstoffgemisch Silikate gebildet und geschmolzen werden, in deren Schmelze die restlichen Oxide gelöst werden. Diese Glasschmelze wird entgast und homogenisiert. Dabei wird das Rohstoffgemisch als Teppich oder in Haufen auf einem Schmelzbad schwimmend von seiner Oberseite durch Flammen und von seiner Unterseite aus dem Wärmeinhalt des Schmelzbades aufgeheizt. Der Wärmetransport im Gemenge ist ein energie- und zeitaufwendiger Prozeß. Deshalb ist von der Fachwelt vorgeschlagen worden, das Rohstoffgemisch vorgewärmt auf das Schmelzbad aufzubringen oder durch schmelzbeschleunigende Zusätze das Einschmelzverhalten zu beschleunigen oder durch Einsatz verdichteter oder agglomerierter Gemenge den Wärmeübergang zu verbessern.

Als Ausgangsmaterialien zur Glasschmelze werden vorwiegend Rohstoffgemenge aus Alkalikarbonaten, Erdalkalikarbonaten, Quarzsand, eigenschaftskorrigierenden Zusätzen und Läutermitteln eingesetzt. Die Silikatbildung erfolgt dabei in einem

Hochtemperaturprozeß in Glasschmelzöfen über Zwischenreaktionen, die im Rohstoffgemenge ablaufen. Eines der für das Einschmelzen wichtigsten Zwischenprodukte ist Alkali-Erdalkalidoppelkarbonat, welches sich im konventionellen Sand-Soda-Kalksteingemenge oberhalb etwa 500 °C infolge von Festkörperreaktionen bildet.

Die Bildung von Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrat bei niedrigeren Temperaturen wird bereits in der Patentschrift DL 121 095 erwähnt. Dort wird festgestellt, daß bei der Herstellung mindestens partiell in Alkali-Erdalkalisilikathydrate oder Alumosilikate umgewandelter  $\text{SiO}_2$ -Träger im Zuge der Umsetzungen von Erdalkalioxid zu Hydroxid und weiteren Umsetzungen zu Alkalihydroxid aus Alkalikarbonat und Erdalkalihydroxid neben anderen Reaktionsprodukten auch Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrate ausfallen. Die Nutzung von Umsetzungen im System Alkalikarbonat - Erdalkalihydroxid/Wasser/Alkalihydroxid-Erdalkalikarbonat zur Bildung von Alkalihydroxid im Gemenge und damit zur Herstellung eines besonders reaktionsfreudigen, die Schmelze beschleunigenden Zustandes wird auch in den Patentschriften DL 83 815, DL 114 889 und DL 120 189 beschrieben.

Sowohl die im konventionellen Sand-Soda-Kalksteingemenge gebildeten Doppelkarbonat-als auch die im Zuge der genannten Umsetzungen anfallenden Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydratmengen sind <sup>zu</sup>gering, um den Schmelzprozeß ausreichend zu beschleunigen. Unter den in DL 121 095 angegebenen Reaktionsbedingungen ist keine stabile Anreicherung möglich, Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydratbildungen sind dabei zufallsabhängig.

Mit dem Verfahren nach DL 129 208 sollte dieser Mangel beseitigt werden.

In dieser Patentschrift wird vorgeschlagen, Alkali-Erdalkalidoppelkarbonat im Glasrohstoffgemenge als Schmelzbeschleuniger anzureichern. Es werden Verfahrensschritte angegeben, um Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrate im Glasrohstoffgemenge aus Umsetzungen von Erdalkalioxid mit einer an Alkalikarbonat gesättigten Lösungsphase zu bilden.

Andere Verfahren sehen im Einsatz vorgebildeter Silikate zur Glasschmelze einen den Schmelzprozeß intensivierenden Faktor. So wurden in den letzten Jahren mehrere Patentschriften zur Verbesserung der Gemengebereitungsprozesse bekannt, die auf eine Beschleunigung der Silikat- und Glasbildung zielen.

Die Herstellung und Verwendung eines entkarbonisierten Vor-  
glases wird durch DT 15 96 387 beschrieben. Dazu wird ein mit Alkalihalogeniden versetztes Sand-Soda-Kalksteingemenge erhitzt und im Temperaturbereich von 600 °C bis 787 °C unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in Na-Ca-Silikate umgewandelt. Dabei spielt die Anwesenheit von Wasserdampf in der Atmosphäre neben den aktivierenden Alkalihalogeniden eine besondere Rolle für die Geschwindigkeit der Entkarbonisierung. Eine Temperaturverschiebung unter dem Einfluß von Halogeniden ist auch früher schon bei der Entkarbonisierung von Erdalkalikarbonaten beobachtet worden (Kitaigorodski, Technologie des Glases). Ein ähnliches Verfahren, bei dem jedoch ohne aktivierende Salze in Glasrohstoffgemengen bei Temperaturen oberhalb 800 °C nach mehreren Stunden eine Na-Ca-Silikatbildung erreicht wird, beschreibt US 30 82 102.

Nach DT 2650 224 wird ein unter Anwendung von Natronlauge und beliebigen Erdalkalitragern pelletiertes Ausgangsmaterial, in dem beim Erhitzen zwischen den Rohstoffen Umsetzungen zum Ablauf gebracht werden, hergestellt. Die Herstellung verglaster Pellets in einem Autoklavprozeß bei Temperaturen bis 600 °C und Drücken bis 30 kp/cm<sup>2</sup> beschreibt JA 48 83 28; damit soll ein schnelleres Schmelzen und Läutern erreicht werden.

Eine weitere Entwicklungsrichtung wird durch DT 23 25 415 und DT 23 62 984 verkörpert. Die danach hergestellten Ausgangsmaterialien und Intensivierungsmittel sind unter dem Namen "Kanasit" bekannt geworden. Kanasit wird durch hydrothermalen Aufschluß von Perlitzin Verbindung mit amorphe Kieselsäure enthaltenden Gesteinen und Erden, wie beispielsweise Diatomeerde oder durch hydrothermale Synthese von Produkten des Perlitaufschlusses und löslichen Silikaten gewonnen (SU 145785, SU 297 589, SU 346 238 sowie SU 296 720).

Kanasit besteht danach u. a. aus Hochmodul-Kalzium-Magnesium-Silikathydraten, Wasserglas sowie Alkali-Alumosilikaten und Erdalkalihydroxiden. Durch das Arbeiten in flüssiger Phase entsteht Kanasit als homogener, sich nicht mehr entmischender Ausgangsstoff für die Glasschmelze. Die Herstellung von Kanasit ist allerdings an Rohstoffe gebunden, die nicht in jedem Wirtschaftsgebiet vorhanden sind (Perlit, Diatomeenerde) oder wie Wasserglas einen zu hohen Preis haben, um sie ökonomisch vertretbar einsetzen zu können.

Mit DL 121 095 wird ein Weg aufgezeigt, auf dem ohne den Einsatz teurer Rohstoffe ein mindestens partiell in Alkali-Erdalkalisilikathydrate oder Alumosilikate umgewandelter  $\text{SiO}_2$ -Träger für den Einsatz in Glasrohstoffgemengen hergestellt werden kann.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Intensivierung des Schmelzprozesses für Alkali-Erdalkali-Silikatgläser: Steigerung der Schmelzleistung und Senkung des Energieverbrauches für den Schmelzprozeß.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Einschmelzprozeß glasbildender Ausgangsmaterialien zu verbessern, um die Verweilzeit einschmelzender Materialien im Hochtemperaturprozeß der Glasschmelze zu verringern sowie dafür geeignete glasbildende Ausgangsmaterialien mit verbessertem Einschmelzverhalten herzustellen.

Der Einschmelzprozeß kann entscheidend verbessert werden, wenn glasbildende Silikatbildungen vor dem Einsatz glasbildender Ausgangsmaterialien in Glasschmelzöfen zum Ablauf gebracht werden und entkarbonisiertes Ausgangsmaterial vorgeheizt zur Schmelze in einen Schmelzofen eingebracht wird.

Wie gefunden wurde, lassen sich gasabspaltende Silikatbildungsreaktionen zu niedrigeren Temperaturen vorverlagern, wenn im

Ausgangsmaterial mehrere schmelzbeschleunigende Phasen angereichert sind. Das trifft besonders dann zu, wenn im Ausgangsmaterial neben Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrat auch Alkali-Erdalkalisilikathydrate enthalten sind, die beim Aufheizen im Temperaturbereich unterhalb  $800^{\circ}\text{C}$  unter Silikatbildung miteinander reagieren. Diese Reaktionen werden durch die Anwesenheit der als Läutermittel bekannten Zusätze, beispielsweise Flußspat und Natriumsulfat, begünstigt. Besonders günstig verhalten sich dabei Ausgangsmaterialien, in denen beim Erhitzen wenig oder keine Alkalikarbonate mehr enthalten sind. Durch die Vorverlagerung der Silikatbildungsreaktionen lassen sich für den Aufheizprozeß auch Ofenabgase verwenden, deren Enthalpie teilweise zum Vorwärmen der Verbrennungsluft genutzt wurde. Auf diesem Wege lassen sich im Abgas enthaltene Wärmemengen in den Schmelzprozeß zurückführen.

Zur Erläuterung sollen die folgenden thermogravimetrischen Untersuchungen von drei verschiedenen glasbildenden Ausgangsmaterialien dienen. Figur 1 zeigt in den DTG-Kurven die Temperaturen der maximalen Gasentbindungsgeschwindigkeit, Figur 2 in den TG-Kurven den Masseverlust der einschmelzenden Ausgangsmaterialien durch gasentbindende Reaktionen.

Die Kurven 1 entsprechen jeweils einem konventionellen Ausgangsmaterial, in dem Alkali-Erdalkalidoppelkarbonate durch Festkörperreaktion gebildet werden, die Kurven 2 einem mit Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrat angereichertem Ausgangsmaterial und die Kurven 3 einem erfindungsgemäßen, mit Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydratphasen und mit Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen angereichertem glasbildenden Ausgangsmaterial.

Deutlich ist die Vorverlagerung  $\text{CO}_2$ -abspaltender Silikatbildungsreaktionen zu tieferen Temperaturen zu erkennen. Während die Kurven 1 noch zwei silikatbildende Reaktionen aufweisen, die Reaktion des Doppelkarbonats mit  $\text{SiO}_2$  bei  $750^{\circ}\text{C}$  und die Reaktionen von Kalzit und Soda mit  $\text{SiO}_2$  bei  $850^{\circ}\text{C}$ , ist bei den Kurven 2 nur noch eine silikatbildende Reaktion bei  $770^{\circ}\text{C}$  erkennbar, die auf die Reaktion der Doppelkarbonate mit  $\text{SiO}_2$  zurückzuführen ist. Beim Material 3 beginnen bereits unterhalb  $600^{\circ}\text{C}$  Silikatbildungen mit Gasverlust, bei  $730^{\circ}\text{C}$  ist nur noch

eine schwach ausgebildete Reaktion von Doppelkarbonaten mit  $\text{SiO}_2$  erkennbar. Wie die entsprechende TG-Kurve zeigt, sind bei diesem Ausgangsmaterial die gasentbindenden Silikatbildungsreaktionen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen beendet als bei den Ausgangsmaterialien 1 und 2.

Erfindungsgemäß wird ein mit mehreren schmelzbeschleunigenden Phasen angereichertes, alkalikarbonatarmes oder alkalikarbonatfreies glasbildendes Ausgangsmaterial hergestellt und auf Temperaturen unterhalb  $1000^\circ\text{C}$  aufgeheizt und dabei unter Silikatbildung entkarbonisiert und danach in einem Glasschmelzofen weiter erhitzt, geschmolzen, geläutert und homogenisiert. Als schmelzbeschleunigende Phasen müssen mindestens jedoch Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen neben Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydratphasen, vorzugsweise Natrium-Kalziumdoppelkarbonatdihydrat im glasbildenden Ausgangsmaterial angereichert werden und dann im Temperaturbereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$  miteinander und/oder mit übrigen Bestandteilen des glasbildenden Ausgangsmaterials zur Reaktion gebracht werden, wobei das glasbildende Ausgangsmaterial unter Silikatbildung entkarbonisiert wird. Dem Natrium-Kalziumdoppelkarbonatdihydrat wird dabei der Vorzug gegeben, weil es stabiler gegen Rückbildungen von Alkalikarbonat und Erdalkalikarbonat ist als das Pentahydrat.

Für die Herstellung von glasbildenden Ausgangsmaterialien, in denen als schmelzbeschleunigende Phasen Alkali-Erdalkalisilikathydrate und Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrate enthalten sind, können je nach den in den Glaswerken herrschenden Bedingungen verschiedene Wege eingeschlagen werden:

1. Herstellung der glasbildenden Ausgangsmaterialien aus vorgebildeten schmelzbeschleunigenden Phasen und übrigen Rohstoffen.
2. Herstellung einer oder beider Phasen als Reaktionsprodukte entsprechender Reaktion im glasbildenden Ausgangsmaterial.

Zur Herstellung der glasbildenden Ausgangsmaterialien mit verbessertem Einschmelzverhalten werden erfindungsgemäß direkt vorgebildetes Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrat, vorzugsweise Natrium-Kalziumdoppelkarbonatdihydrat und vorgebildetes

Alkali-Erdalkalisilikathydrat mit übrigen Rohstoffen und Läutermitteln zu einem alkalikarbonatarmen, besser noch alkalikarbonatfreien Rohstoffgemenge vermischt und dieses gegebenenfalls agglomeriert. Als vorgebildetes Alkali-Erdalkalisilikathydrat eignet sich vorzüglich ein hydrothermal aufgeschlossener, mindestens partiell in Alkali-Erdalkalisilikathydrat umgewandelter  $\text{SiO}_2$ -Träger.

Glasbildende Ausgangsmaterialien mit verbessertem Einschmelzverhalten, in denen Alkali-Erdalkalisilikathydrate und Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrate als Schmelzbeschleuniger enthalten sind, werden auch unter Verwendung einer wäßrigen Aufschlammung eines bereits in dieser Aufschlammung hydrothermal aufgeschlossenen  $\text{SiO}_2$ -Trägers hergestellt, wobei der  $\text{SiO}_2$ -Träger mindestens teilweise in Alkali-Erdalkalisilikathydrate umgewandelt sein muß. Die Aufschlammung wird mit Alkalikarbonat und Erdalkalioxid oder Erdalkalihydroxid versetzt, wozu bevorzugt Natriumkarbonat und Branntkalk verwendet werden. Gegebenenfalls wird durch Zugabe weiterer Rohstoffe und Zusätze entsprechend der geforderten Glaszusammensetzung zu einem glasbildenden Ausgangsmaterial komplettiert. In dem glasbildenden Ausgangsmaterial wird durch Lösen des zugesetzten Alkalikarbonates eine an Alkalikarbonat gesättigte Lösungsphase gebildet, in der die Bildung von Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydraten zum Ablauf gebracht wird. Das gebildete Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrat ist schwerlöslich und wird ausgefällt. Das so hergestellte glasbildende Ausgangsmaterial wird vor seiner weiteren Verwendung gegebenenfalls agglomeriert und getrocknet oder ohne gesonderte Agglomeration sprühgetrocknet.

Selbstverständlich können auch trockene, hydrothermal umgewandelte  $\text{SiO}_2$ -Träger zur Herstellung von glasbildenden Ausgangsmaterialien mit verbessertem Einschmelzverhalten eingesetzt werden. Dabei wird von einem Reaktionsgemisch aus Alkalikarbonat, Erdalkalioxid oder Erdalkalihydroxid, reaktionssteuernden Zusätzen und/oder Läutermitteln ausgegangen, in dem durch Zusatz von Wasser und/oder Wasserdampf Temperaturen über  $40^\circ\text{C}$  und eine an Alkalikarbonat gesättigte Lösungsphase hergestellt wird, in der Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrate



gebildet werden. Das Reaktionsgemisch wird danach mit dem Alkali-Erdalkalisilikathydrat enthaltenden  $\text{SiO}_2$ -Träger und gegebenenfalls weiteren Rohstoffen komplettiert, vermischt und gegebenenfalls agglomeriert.

Die Herstellung beider schmelzbeschleunigender Phasen im glasbildenden Ausgangsmaterial wird in zwei aufeinander folgenden Verfahrensschritten durchgeführt.

Erfindungsgemäß wird dabei zur Herstellung der vorreagierten Ausgangsmaterialien mindestens aus Alkalikarbonat, vorzugsweise Natriumkarbonat, Erdalkalioxid, vorzugsweise gebranntem Dolomit und/oder gebranntem Kalk ein Rohstoffgemenge hergestellt. Durch Zugabe von Wasserdampf und/oder Wasser wird in dem Rohstoffgemenge eine an Alkalikarbonat gesättigte Lösungsphase hergestellt.

Im ersten Verfahrensschritt werden ausreichende Mengen von Doppelkarbonat-bzw. -hydratphasen gebildet und ausgefällt, wenn eine ausreichende Menge einer an Alkalikarbonat gesättigten Lösungsphase im Reaktionsgemisch vorhanden ist und solange die Lösungsphase an Alkalikarbonat gesättigt ist.

Nach der Bildung und Fällung von Alkali-Erdalkalidoppelkarbonaten bzw. deren Hydraten wird das Reaktionsgemisch durch weitere Rohstoffe komplettiert und in einem zweiten Verfahrensschritt zur Bildung von Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen und zum Aufschluß des  $\text{SiO}_2$ -Trägers einer thermischen Behandlung unter Wasserdampf oder wasserdampfhaltiger Atmosphäre unterworfen.

Der Reaktionsablauf zur Bildung von Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen wird beschleunigt, wenn mindestens einer der  $\text{SiO}_2$ -Träger ganz oder anteilig mit hohem Zerteilungsgrad eingesetzt wird, wobei die Korngrößen des  $\text{SiO}_2$ -Trägers 0,2 mm nicht überschreiten sollen.

Aus ökonomischen Gründen kann als  $\text{SiO}_2$ -Träger vorzugsweise Schluffsand verwendet werden. Der Einsatz gemahlener  $\text{SiO}_2$ -Träger ist ebenfalls möglich.

Der Wassergehalt in den Reaktionsgemischen muß zur Gewährleistung einer ausreichenden Lösungsphase für die Bildung von Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrate mindestens auf 10 % eingestellt werden.

Zur bevorzugten Bildung von Natrium-Kalziumdoppelkarbonatdihydrat werden Reaktionstemperaturen über 40 °C eingestellt.

Das Reaktionsgemisch wird zweckmäßigerweise vor oder auch während einer Trocknung oder thermischen Behandlung unter Wasserdampf und/oder wasserdampfhaltiger Atmosphäre agglomeriert oder verdichtet.

Soll die Agglomeration oder Verdichtung zu Beginn oder während der thermischen Behandlung erfolgen, so werden vorteilhaft Walzen als Agglomerier- und Verdichtungsapparate eingesetzt.

Erfindungsgemäß werden Rohstoffgemenge, die eine wässrige Lösungsphase enthalten, thermisch behandelt, um den  $\text{SiO}_2$ -Träger hydrothermal aufzuschließen und Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen als Intensivierungsmittel zu bilden. Dazu wird das Rohstoffgemenge bei Temperaturen über 100 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 120 °C bis 150 °C einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre oder Wasserdampf ausgesetzt. Nach Ablauf der ersten Phasenbildungen wird die Behandlungstemperatur kontinuierlich oder schrittweise erhöht. Gleichzeitig wird der Wasserdampfpartialdruck der Behandlungsatmosphäre kontinuierlich oder schrittweise abgesenkt.

Das Rohstoffgemenge wird zur thermischen Behandlung durch Reaktoren mit mehreren Reaktionszonen geführt, in denen die Behandlungsbedingungen Temperatur und Wasserdampfpartialdruck so gesteuert werden, daß das Rohstoffgemenge aus Bereichen mit höherem Wasserdampfpartialdruck in Bereiche mit niedrigerem Wasserdampfpartialdruck geführt wird. Es hat sich als günstig erwiesen, die Behandlungsatmosphäre durch bewegte Schüttungen von Agglomeraten aus Rohstoffgemengen zu leiten. Im Rahmen der Erfindung ist auch eine Verdichtung des Rohstoffgemenges in einer der Reaktionszonen möglich.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise zur thermischen Behandlung von Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Glas, insbesondere die kontinuierliche thermische Behandlung unter Wasserdampf und/oder wasserdampfhaltiger Atmosphäre wird in den folgenden Vorrichtung realisiert:

Vorrichtungen zur thermischen Behandlung glasbildender Ausgangsmaterialien bestehen aus mehreren, mindestens jedoch zwei Reaktionszonen 1 mit unterschiedlichen Behandlungsbedingungen. In den Reaktionszonen 1 ist jeweils mindestens ein Transportorgan 2 angeordnet. Die Reaktionszonen 1 werden von gasdichten Gehäusen 3 umschlossen, die mit Gutschleusen 4 und Anschlüssen 5 für gasförmige Medien versehen sind. Mehrere Reaktionszonen 1 sind zu einer Vorrichtung zusammengeschaltet. Sie können auch in einem gemeinsamen Gehäuse 3 untergebracht und durch Trennwände 6 mit Gutschleusen 4 gegeneinander getrennt sein (Fig. 3). Mehrere Reaktionszonen 1 sind so miteinander gekoppelt, daß jeweils unterschiedliche Behandlungsbedingungen aufeinander folgen. Förderorgane 7 können zur Umwälzung gasförmiger Behandlungsmedien angebracht sein (Fig. 3).

Als Transportorgan 2 sind über eine Antriebswalze 8 angetriebene und auf Stützwälzen 9 abgestützte, endlose Transportbänder 10 (Fig. 3) oder Vibrationsförderer (Fig. 4) in den Reaktionszonen 1 angeordnet. Vibrationsförderer können vorteilhaft mit gasdurchlässiger Gutauflage 2 versehen sein (Fig. 5).

Als Vibrationsförderer kann auch ein ein Gehäuse 3 bildendes Rohr mit vieleckigem oder rundem, vorzugsweise rechteckigem Querschnitt nach Fig. 5 angeordnet sein, dessen Querschnitt durch eine Gutauflage 2 in zwei übereinanderliegende Kammern geteilt ist. Das Rohr ist mit Gutschleusen 4 und Anschlüssen 5 für gasförmige Medien versehen und mit einem Schwingungserreger gekoppelt schwingfähig aufgehängt (Fig. 4). Die untere der beiden Kammern, die Kammer 13 für gasförmige Medien (Fig. 5), kann durch Trennwände in einzelne Kammerabschnitte mit separaten Anschlüssen 5 geteilt sein. Das Rohr kann entsprechend Fig. 4 in einer von einem Heizmedium durchströmten, durch ein Gehäuse 3 gebildeten Kammer angeordnet sein. Als Transportorgan 2 können aufwärts gewendelte Vibrationsförderer entsprechend Fig. 4 eingesetzt sein. Entsprechend der Fig. 4 können sowohl oben offene gewendelte Vibrationsförderer oder geschlossene Vibrationsförderer (Rohre nach Fig. 5) angeordnet sein.

Eine andere Ausführungsform zeigt Fig. 3. Entsprechend der Fig. 3 sind in einem Gehäuse 3 in den Reaktionszonen 1 als Transportorgan 2 endlose Transportbänder 10 angeordnet. Oberhalb eines der Transportbänder 10 ist eine Laminierwalze 11 und dieser folgend sind zwei Messerwalzen 12, deren Schneidrichtungen um  $90^\circ$  gegeneinander versetzt sind, über Stützwälzen 9 angeordnet.

Zur Gewährleistung aufeinander folgender unterschiedlicher Behandlungsbedingungen sind mehrere Reaktionszonen hintereinander geschaltet, wie in Fig. 3 dargestellt. Selbstverständlich können auch mehrere Reaktionszonen mit Vibrationsförderern, beispielsweise nach Fig. 4, hintereinander geschaltet sein, wobei das Gut über eine Gutschleuse 4 in die nächste Zone gelangt.

Das zu behandelnde Gut wird über eine Gutschleuse 4 auf das Transportorgan 2 aufgegeben und durch die Reaktionszonen 1 geführt, wobei es beim Übergang in die nächst folgende Reaktionszone wiederum eine Gutschleuse 4 passiert und auf das folgende Transportorgan 2 aufgegeben wird. Über die Anschlüsse 5 wird zur Einstellung der jeweiligen Behandlungsbedingungen Wasserdampf bzw. Heißluft oder ein Wasserdampf-Heißluftgemisch in die Kammern 13 eingeleitet und in den Reaktionszonen mit dem Gut in Kontakt gebracht und danach wieder abgezogen, wobei Förderorgane 7 der Umwälzung der Behandlungsatmosphäre dienen können (Fig. 3,4). Bei gasdurchlässigen Gutböden, vor allem aber in Vorrichtungen mit rohrförmigen Vibrationsförderern nach Fig. 5 tritt die Behandlungsatmosphäre durch das auf dem Gutboden bewegte Gut. Dabei kann sie aus einem Abschnitt der Kammer 13 (Fig. 5) durch das Gut in die obere Kammer und zurück durch das Gut in einen anderen Abschnitt der Kammer 13 gedrückt werden. Nach Passieren der Reaktionszonen wird das Gut durch eine Gutschleuse 4 ausgetragen. Ist das Rohr in einer von einem Heizmedium durchströmten Kammer angeordnet (Fig. 4), so kann es dadurch auf Reaktionstemperatur gebracht oder gehalten werden, wobei sich der Wasserdampfpartialdruck über dem Gut im Zuge der Verdunstung des im Gut enthaltenen Wassers verändert.

Soll das Gut in einer der Reaktionszonen verdichtet werden, so erfolgt die Verdichtung auf einem endlosen Transportband 10 mittels Formwalze oder Laminierwalze 11. Durch Messerwalzen 12 wird das entstandene Band in einzelne plättchenförmige Agglomerate zerschnitten (Fig. 3).

### Ausführungsbeispiele

Das Wesen der Erfindung soll an folgenden Beispielen näher erläutert werden.

#### Beispiel 1:

Für ein Alkali-Erdalkali-Silikatglas der Zusammensetzung

$\text{SiO}_2$	72,5 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,5 %
$\text{Na}_2\text{O}$	15,0 %
$\text{CaO}$	10,0 %
$\text{MgO}$	1,0 %

wird ein glasbildendes Ausgangsmaterial unter Verwendung von  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , einem hydrothermal aufgeschlossenen, 16 % des  $\text{SiO}_2$  in Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen umgewandelten  $\text{SiO}_2$ -Träger, Branntkalk, Feldspat und den Läutermitteln Flußspat und Natriumsulfat vermischt und auf einem Tellergranulator unter Zusatz von Wasser pelletiert und danach getrocknet. Die Pellets werden durch Ofenabgase auf etwa 800 °C erwärmt und dabei entkarbonisiert. Danach werden sie auf ein Glasbad aufgebracht und geschmolzen. Gegenüber einer konventionellen Glasrohstoffmenge steigt die Leistung des Ofens etwa um den Faktor 1,8.

#### Beispiel 2:

Zur Herstellung des gleichen Alkali-Erdalkalisilikatglases wie in Beispiel 1 wird ein glasbildendes Ausgangsmaterial unter Verwendung eines zu 16 % des  $\text{SiO}_2$  in Alkali-Erdalkalisilikathydrat umgewandelten  $\text{SiO}_2$ -Trägers in wässriger Aufschlämmung, Soda, Branntkalk, Feldspat und den Läutermitteln Flußspat und Natriumsulfat hergestellt. Nach Ablauf der Reaktionszeit zur Bildung von Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrat wird die ent-

standene Paste zu kurzen nudelförmigen Körpern geformt und in einem Arbeitsgang getrocknet und auf etwa 700 °C aufgeheizt. Danach wird das Material sofort in einen Schmelzofen eingeführt und geschmolzen. Die spezifische Schmelzleistung des Ofens steigt dabei um den Faktor 1,9.

### Beispiel 3:

Zur Herstellung eines Behälterglases werden

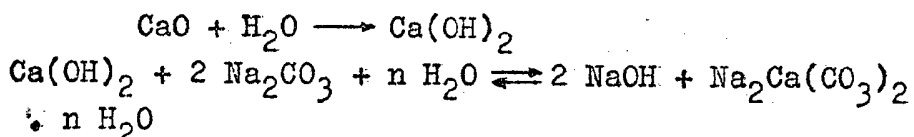
70 kg	Quarzsand
26 kg	Soda
13 kg	Brannkalk
1,5 kg	Tonerdehydrat

und als Läutermittel

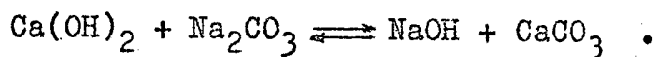
1,2 kg	Flußspat und
0,6 kg	Natriumsulfat

miteinander vermengt.

Durch Zumischen von Wasser wird in dem Reaktionsgemisch eine an Natriumkarbonat gesättigte Lösungsphase gebildet, in der im ersten Verfahrensschritt Reaktionen zur Bildung von Natrium-Kalziumdoppelkarbonathydratphasen ablaufen:



Wird die Bedingung der an Natriumkarbonat gesättigten Lösungsphase nicht eingehalten, so fällt statt des  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  Kalzit aus:



Die Bildung der Doppelkarbonate ist stark abhängig von der Menge alkalikarbonatgesättigter Lösungsphase. So fallen bei einem Wasserzusatz zum Reaktionsgemisch von 10 % 5 Gew.% Doppelkarbonathydrat, bei 13 % Wasserzusatz 13 Gew. % Doppelkarbonathydrat aus. Bei Reaktionstemperaturen über 40 °C bildet sich Pirssonit (n = 2) und unter 40 °C Gaylussit.

Das Reaktionsgemisch wird zunächst mit 10 % Wasser angemacht und danach unter weiterem Wasserzusatz auf 18 % auf einem Tellergranulator granuliert.

Der Bildung von Doppelkarbonaten in diesem ersten Verfahrensschritt schließt sich mit der thermischen Behandlung unter Wasserdampf ein zweiter Verfahrensschritt an. Während dieses Schrittes werden Kalziumsilikathydrate des Tobermorzittyps und des Hillebrandittyps sowie Alkali-Erdalkalisilikathydrate

der Typen  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{CaO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
und  $\text{Ca}_2\text{Na} (\text{H Si}_3\text{O}_9)$   
gebildet.

Die thermische Behandlung unter Wasserdampf erfolgt bei 150 °C als erste Reaktionszone in einer Vorrichtung nach Figur 4. Nach einer Verweilzeit von 2 h in der ersten Reaktionszone wird das Material in eine als zweite Reaktionszone dienende Vorrichtung nach Fig. 4 und 5, die mit Heißluft von 200 °C beschickt wird, überführt. Nach einer etwa einstündigen Behandlung in dieser Reaktionszone sind etwa 17 % des  $\text{SiO}_2$  in Alkali-Erdalkalisilikathydrate umgewandelt.

#### Beispiel 4:

Der Quarzsand des Beispiels 3 wird zu 50 % durch Quarzmehl ersetzt, bei gleichem Herstellungsprozeß wie im Beispiel 3 sind etwa 30 % des  $\text{SiO}_2$  in Silikathydrate umgewandelt.

#### Beispiel 5:

Der Quarzsand des Beispiels 3 wird durch Schluffsand mit 27 % Feuchte, einem Rückstand der Kaolinaufbereitung, ersetzt, wobei auf den Einsatz von Tonerdehydrat verzichtet wird.

Das Reaktionsgemisch wird nach Bildung von  $\text{Na}_2\text{Ca} (\text{CO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in einer Vorrichtung nach Fig. 3 laminiert, zu kissenförmigen Agglomeraten zerschnitten und in der ersten Reaktionszone durch Überleiten von Wasserdampf auf 120 °C erhitzt. In der zweiten Reaktionszone wird das Gut durch im Gegenstrom zugeführte Heißluft von 300 °C weiterbehandelt, wobei der Wasserdampfpartialdruck der Heißluft durch Aufnahme von Wasserdampf aus der Gut-

feuchte ansteigt. Nach einer Verweilzeit von 2 Stunden in der ersten Reaktionszone und 40 Minuten in der zweiten Reaktionszone sind etwa 21 % des  $\text{SiO}_2$  zu Silikathydraten umgesetzt.

In den Figuren 3, 4 und 5 werden Ausführungsbeispiele für Behandlungsvorrichtungen dargestellt. Es zeigen Fig. 3 eine Vorrichtung mit Bandtransport und Laminiereinrichtung, Fig. 4 eine Vorrichtung mit gewendelten Vibrationsförderer und Fig. 5 den Querschnitt durch ein geschlossenes Vibrationsrohr mit gasdurchlässiger Gutauflage



Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Intensivierung des Schmelzprozesses für Alkali-Erdalkali-Silikatglas, gekennzeichnet dadurch, daß ein mit mehreren schmelzbeschleunigenden Phasen, mindestens jedoch mit Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen und Alkali-Erdalkalidoppelkarbonatphasen, vorzugsweise Natrium-Kalzium-doppelkarbonatdihydrat angereichertes, alkalikarbonatarmes oder alkalikarbonatfreies glasbildendes Ausgangsmaterial hergestellt, auf Temperaturen unterhalb 1000 °C erhitzt und vorzugsweise im Temperaturbereich von 500 °C bis 800 °C durch Reaktion von Alkali-Erdalkalidoppelkarbonat mit Alkali-Erdalkalisilikathydrat und/oder übrigen Bestandteilen unter Silikatbildung entkarbonisiert und in einem Ofen geschmolzen wird.
2. Verfahren zur Herstellung glasbildender Ausgangsmaterialien mit verbessertem Einschmelzverhalten, insbesondere für die Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß aus vorgebildetem Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrat, vorzugsweise Natrium-Kalzium-Doppelkarbonatdihydrat und vorgebildete Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen enthaltenden Rohstoffen, vorzugsweise einem hydrothermal aufgeschlossenen, mindestens teilweise in Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen umgewandelten  $\text{SiO}_2$ -Träger und übrigen Rohstoffen und Läutermitteln ein alkalikarbonatarmes, vorzugsweise alkalikarbonatfreies Rohstoffgemenge hergestellt und gegebenenfalls agglomeriert wird.
3. Verfahren zur Herstellung glasbildender Ausgangsmaterialien mit verbessertem Einschmelzverhalten, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß aus einer wäßrigen Aufschlämmung eines in dieser hydrothermal aufgeschlossenen, mindestens teilweise in Alkali-Erdalkalisilikathydrat umgewandelten  $\text{SiO}_2$ -Trägers durch Zusatz von Alkalikarbonat, vorzugsweise Natriumkarbonat und Erdalkalioxid oder Erdalkalihydroxid, vorzugsweise Branntkalk, ein Reaktionsgemisch mit einer alkalikarbonatgesättigten Lösungsphase bereitet und darin Alkali-Erdalkalidoppel-

karbonathydrat gebildet und ausgefällt wird und das Reaktionsgemisch durch Zusatz weiterer Rohstoffe und Läutermittel zu einem der angestrebten Glaszusammensetzung entsprechenden glasbildenden Ausgangsmaterial komplettiert und gegebenenfalls getrocknet wird.

4. Verfahren zur Herstellung glasbildender Ausgangsmaterialien mit verbessertem Einschmelzverhalten, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens aus Alkalikarbonat, Erdalkalioxid oder Erdalkalihydroxid unter Zusatz von Wasser ein Reaktionsgemisch mit einer alkalikarbonatgesättigten Lösungsphase hergestellt, Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrat gebildet und ausgefällt wird und das Reaktionsgemisch danach mit einem Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen enthaltenden  $\text{SiO}_2$ -Träger, weiteren Rohstoffen und Läutermitteln komplettiert und gegebenenfalls getrocknet wird.
5. Verfahren zur Herstellung glasbildender Ausgangsmaterialien mit verbessertem Einschmelzverhalten, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens aus Alkalikarbonat, Erdalkalioxid oder Erdalkalihydroxid und Wasser ein Reaktionsgemisch mit einer alkalikarbonatgesättigten Lösungsphase hergestellt, Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrat gebildet und ausgefällt wird, das Reaktionsgemisch durch feinkörnige  $\text{SiO}_2$ -Träger, vorzugsweise ganz oder anteilig durch gemahlene  $\text{SiO}_2$ -Träger oder Schluffsand mit Korngrößen unter 0,2 mm, weiteren Rohstoffen und Läutermitteln komplettiert und zur Bildung von Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen einer thermischen Behandlung unter Wasserdampf und/oder wasserdampfhaltiger Atmosphäre unterworfen wird.
6. Verfahren nach einem der Punkte 3 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß im Reaktionsgemisch zur Bildung von Alkali-Erdalkalidoppelkarbonathydrat ein Wassergehalt von mindestens 10 %, vorzugsweise 15 % bis 30 % und Temperaturen über 40 °C eingestellt werden.

7. Verfahren nach Punkt 3 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß das Reaktionsgemisch vor oder während einer Trocknung oder thermischen Behandlung unter Wasserdampf und/oder wasserdampfhaltiger Atmosphäre agglomeriert wird.
8. Verfahren zur thermischen Behandlung von Reaktionsgemischen nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das Reaktionsgemisch bei Temperaturen über 100 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 120 °C und 150 °C einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre oder Wasserdampf ausgesetzt wird und danach die Temperaturen kontinuierlich oder schrittweise bei gleichzeitig kontinuierlich oder schrittweise abgesenktem Wasserdampfpartialdruck erhöht wird.
9. Vorrichtung zur thermischen Behandlung von glasbildenden Ausgangsmaterialien, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß mehrere Reaktionszonen mit unterschiedlichen Behandlungsbedingungen, in denen jeweils mindestens ein Transportorgan angeordnet ist und die von gasdichten Gehäusen umschlossen werden, an denen Gutschleusen und Anschlüsse für gasförmige Medien angebracht sind, zu einer Vorrichtung zusammengeschaltet sind, wobei Reaktionszonen mit unterschiedlichen Behandlungsbedingungen gegebenenfalls in einem gemeinsamen Gehäuse durch Trennwände mit Gutschleusen voneinander getrennt, aufeinanderfolgend angeordnet sind.
10. Vorrichtung nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß als Transportorgan endlose Transportbänder und/oder Vibrationsförderer eingesetzt sind.
11. Vorrichtung nach Punkt 9 und 10, gekennzeichnet dadurch, daß Vibrationsförderer mit gasdurchlässigen Gutauflagen versehen sind.

12. Vorrichtung nach Punkt 9 bis 11, gekennzeichnet dadurch, daß ein ein Gehäuse bildendes Rohr mit vieleckigem oder rundem, vorzugsweise rechteckigem Querschnitt durch eine Gutauf-  
lage in zwei übereinanderliegende Kammern geteilt ist, mit  
Gutschleusen und Anschlüssen für gasförmige Medien versehen  
ist und mit einem Schwingungserreger gekoppelt und schwing-  
fähig aufgehängt ist, eine Reaktionszone bildend als Vibra-  
tionsförderer eingesetzt ist.
13. Vorrichtung nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß die  
untere der beiden Kammern durch eine Trennwand in Kammer-  
abschnitte mit separaten Anschlüssen für gasförmige Medien  
geteilt ist.
14. Vorrichtung nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß das  
Rohr in einer von einem Heizmedium durchströmten Kammer  
angeordnet ist.
15. Vorrichtung nach Punkt 9 bis 14, gekennzeichnet dadurch, daß  
als Transportorgan aufsteigend gewendelte Vibrationsförderer  
eingesetzt sind.
16. Vorrichtung nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß ober-  
halb eines endlosen Transportbandes Formwalzen oder Lami-  
nierwalzen angeordnet sind, wobei den Laminierwalzen  
mindestens eine Messerwalze nachgeordnet ist.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

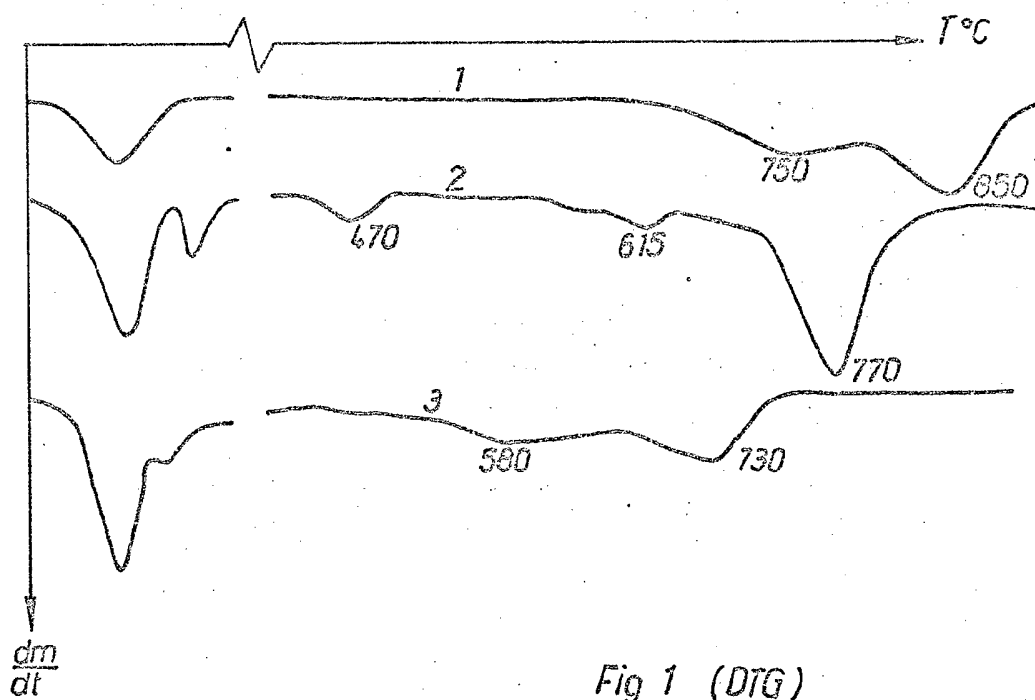


Fig 1 (DTG)

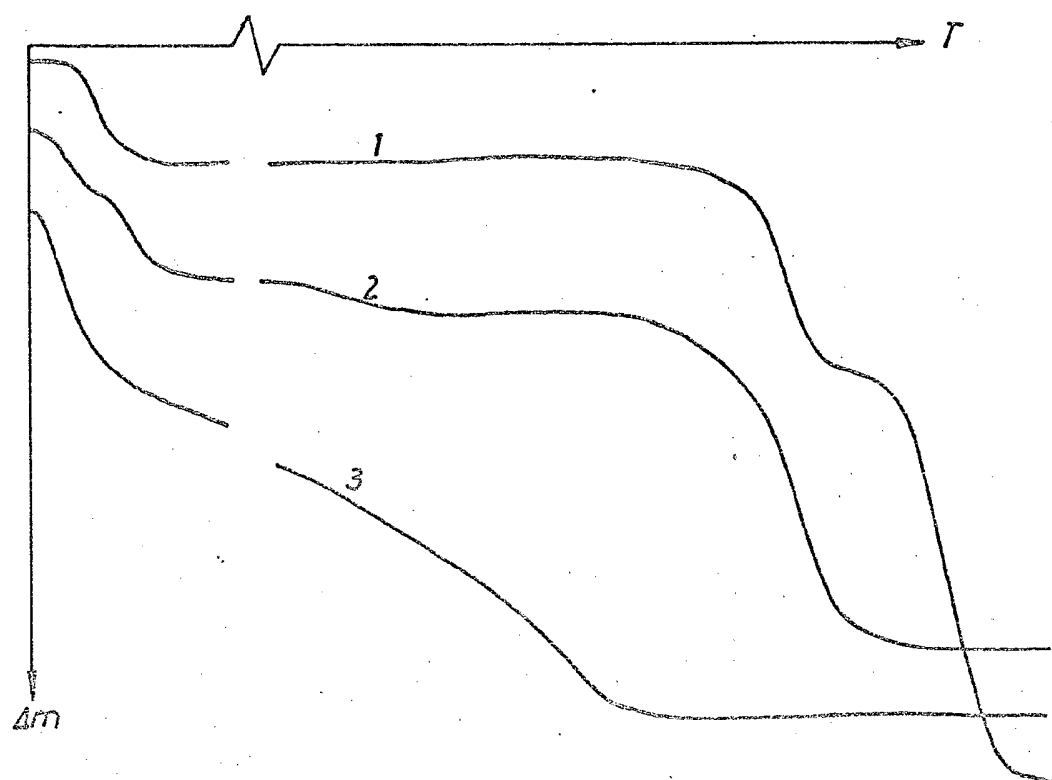


Fig 2 (TG)

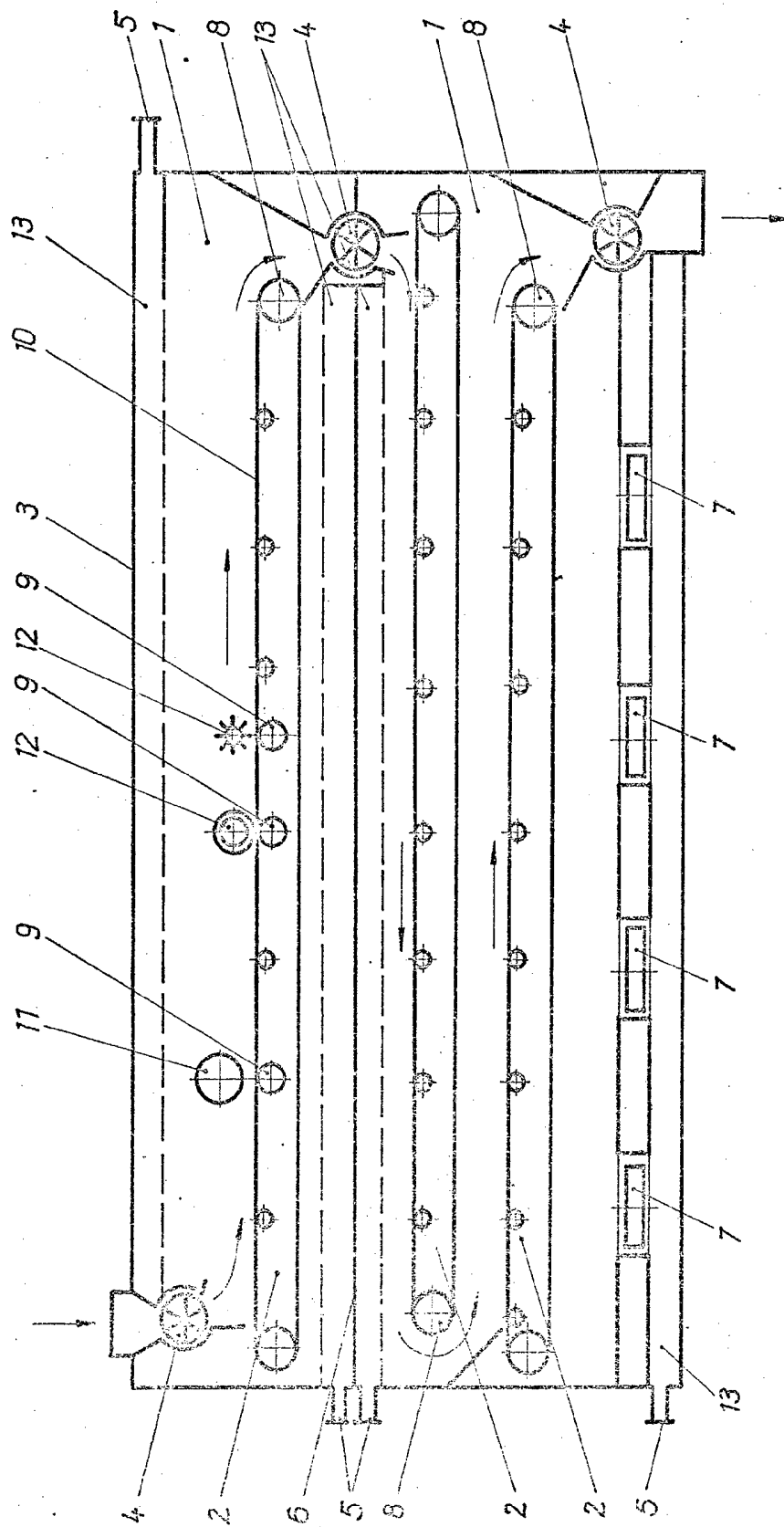


FIG 3

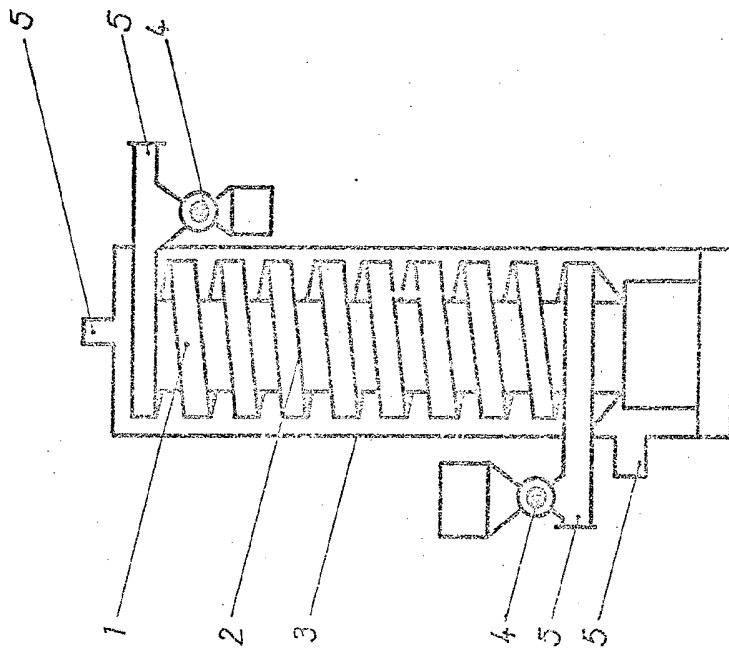


FIG 4

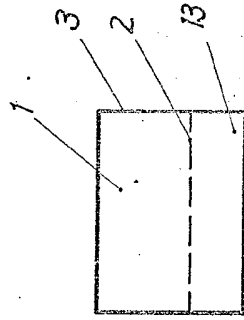


FIG 5