

Urkunde

über die Erteilung des
Patents Nr. 10 2012 224 139

Bezeichnung:

Schmelzbeschleuniger und Verfahren zur Herstellung von calciumoxidhaltigen Rohstoffgemengen für die Glasherstellung

IPC:

C03C 1/02

Inhaber/Inhaberin:

Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar, 99423 Weimar, DE

Erfinder/Erfinderin:

Schulz, Marek, Dipl.-Ing., 99425 Weimar, DE; Hamann, Bernd, Dr.-Ing., 98693 Ilmenau, DE

Tag der Anmeldung:

21.12.2012

Tag der Veröffentlichung der Patenterteilung:

22.06.2017

Die Präsidentin des Deutschen Patent- und Markenamts



Cornelia Rudloff-Schäffer

München, 22.06.2017





(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2012 224 139.6
 (22) Anmeldetag: 21.12.2012
 (43) Offenlegungstag: 26.06.2014
 (45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 22.06.2017

(51) Int Cl.: **C03C 1/02** (2006.01)
 C03C 6/00 (2006.01)
 C03B 1/00 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar, 99423 Weimar, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Liedtke & Partner, 99096 Erfurt, DE

(72) Erfinder:
**Schulz, Marek, Dipl.-Ing., 99425 Weimar, DE;
 Hamann, Bernd, Dr.-Ing., 98693 Ilmenau, DE**

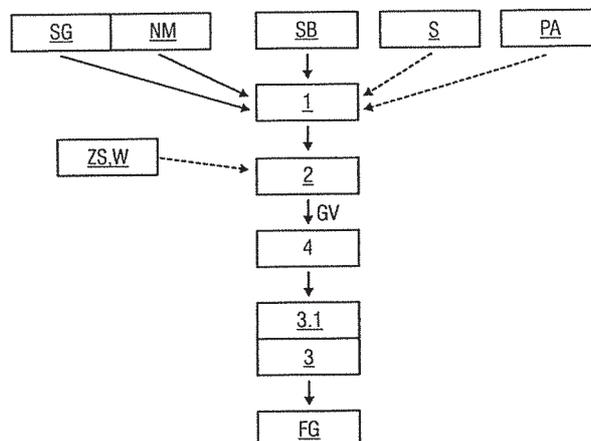
(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	32 06 588	C2
US	3 867 158	A

(54) Bezeichnung: **Schmelzbeschleuniger und Verfahren zur Herstellung von calciumoxidhaltigen Rohstoffgemengen für die Glasherstellung**

(57) Hauptanspruch: Schmelzbeschleuniger (SB) für calciumoxidhaltige Gemenge zum Schmelzen von Silikatglas, mit einer chemischen Zusammensetzung umfassend:

- 10 Masse-% bis 50 Masse-% Siliziumdioxid,
- 20 Masse-% bis 80 Masse-% Calciumoxid und
- 1 Masse-% bis 20 Masse-% Aluminiumoxid, wobei in der chemischen Zusammensetzung folgende Mineralphasen:
- 10 Masse-% bis 70 Masse-% Calciumsilikat,
- 1 Masse-% bis 50 Masse-% Alumosilikat und
- 1 Masse-% bis 60 Masse-% Calciumaluminat umfasst sind.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Schmelzbeschleuniger und Verfahren zur Herstellung von calciumoxidhaltigen Rohstoffgemengen für die Glasherstellung.

[0002] Glas wird durch Schmelzen in den unterschiedlichsten Schmelzaggregaten hergestellt. Zu diesem Zweck wird dem Schmelzaggregat ein Gemenge zugeführt, welches in seiner Summe Rohstoffe beinhaltet, um ein Glas mit konstanter Zusammensetzung zu erzeugen. Neben dem Gemenge wird für die Glasschmelze Energie benötigt, um das Gemenge zu erhitzen, Sinter- und Schmelzvorgänge zu erzeugen und um die notwendigen Temperaturen für die Läuterung, Homogenisierung und Verarbeitung des Glases zu erreichen. Der Prozess, bei dem das Gemenge unter Sinter- und Schmelzvorgängen in ein Glas überführt wird, wird als Einschmelzprozess bezeichnet.

[0003] Die Rohstoffe der verwendeten Gemenge sind sehr unterschiedlich. Es werden überwiegend aufbereitete, natürliche Rohstoffe (z.B. Sande, Späte und Kalke), chemisch umgesetzte Stoffe (synthetische Glasrohstoffe, z.B. Soda, Pottasche und Salpeter) sowie Scherben aus eigener Produktion (Eigenscherben) und Scherben mit abweichender Zusammensetzung (Fremdscherben) eingesetzt.

[0004] Insbesondere an größeren Schmelzaggregaten fallen in Filtern und durch Absaugungen Prozessstäube an, welche teilweise oder vollständig an unterschiedlichen Stellen ebenfalls dem Gemenge wieder zuge schlagen werden können. Den typischen Stand der Technik verdeutlicht **Fig. 1**. Insbesondere bei mit fossilen Brennstoffen beheizten Schmelzaggregaten tritt infolge des hohen Gasdurchsatzes der Brenner eine erhebliche Verstaubung und infolge der hohen Temperaturen im Oberofen eine Verdampfung von leicht flüchtigen Gemenge- und Glaskomponenten wie z.B. Alkalien, Borverbindungen, Sulfaten und Chloriden auf.

[0005] Um ständig ein Glas mit konstanter Zusammensetzung erzeugen zu können, müssten alle Glaskomponenten sehr kleine Korngrößen aufweisen und als homogen gemischtes Gemenge im Schmelzaggregat einschmelzen. Mit den heute angewandten Herstellungsprozessen ist das nicht durchführbar, da die unterschiedlichen Rohstoffe des Gemenges einerseits auf Grund ihrer Dichteunterschiede entmischen und andererseits kleine Teilchen bevorzugt verstauben. Zur Lösung dieses Problems, werden die Rohstoffe im Gemenge mit unterschiedlichen Körnungen, unterschiedlichen Kornformen und zum Teil als granulierten Rohstoffe eingesetzt. Um aus dieser heterogenen Rohstoffverteilung ein homogenes Glas zu schmelzen, wird in den Schmelzaggregaten eine große Masse an heißem Glas ständig mit neu geschmolzenem Glas durchmischt. Dieser Prozess im Glasschmelzaggregat nennt sich Homogenisierung. Er ist notwendig für die Glasqualität, erfordert einen großen Volumenanteil des Schmelzaggregates und viel Energie. Auf Grund dieses technologischen Prozesses benötigt die gezielte Veränderung der Zusammensetzung des Glases in einem Schmelzaggregat meist mehrere Tage, da sich das Glas der vorausgehenden Zusammensetzung mit dem Glas der neuen Zusammensetzung mischt und nur schrittweise austauscht.

[0006] Kleine Schmelzaggregate und Schmelzaggregate, die speziell für das Schmelzen von Gläsern mit wechselnder Zusammensetzung gebaut werden, verzichten häufig auf die Homogenisierung unter Inkaufnahme des Nachteiles, dass die Zusammensetzung des geschmolzenen Glases eine direkte Funktion des eingelegten Gemenges ist.

[0007] Generell gilt, dass für die industrielle Herstellung von Gläsern große Mengen an Energie für die Schmelze der Gemenge, beispielsweise reine Rohstoff- oder Rohstoff-Scherben-Gemenge, für den Ausgleich der Wärmeverluste am Schmelzaggregat und für die Formgebungsprozesse aufgewendet werden müssen.

[0008] Zur Reduzierung des Energieeintrages, bzw. zur Erhöhung der spezifischen Schmelzleistung bei der Schmelze sind verschiedene Möglichkeiten bekannt:

- Bau größerer Glasschmelzwannen und damit verringerte Wärmeverluste am Schmelzaggregat
- Optimierung der Bauart der Glasschmelzwanne und Einsatz effizienter Feuerfeststeine und Isoliermaterialien und damit verringerte Wärmeverluste am Schmelzaggregat
- Einsatz optimierter Heizsysteme mit höherem Wirkungsgrad bei der Wärmeerzeugung/Verbrennung und mit besserem Wärmeübergang vom Heizer auf das Gemenge und auf das Glasbad
- Einsatz von Eigen- und Fremdscherben, da Scherben weniger Energie zum Aufschmelzen benötigen als ein reines Rohstoffgemenge
- Einsatz von klassischen Schmelzbeschleunigern (z.B. Borax oder Sulfaten) und von mineralischen Mehrkomponenten-Rohstoffen, beispielsweise Feldspäten, Nephelin, etc., um ein schnelleres Einschmelzen zu erreichen.

[0009] Aus der DE 32 06 588 C2 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Glas bekannt, wobei eine Charge in einen Ofen eingegeben wird, der mit Heizeinrichtungen zum Schmelzen der Charge und mit Elektroden zur Stromführung in der Schmelze ausgestattet ist, wobei zur Unterstützung des Schmelzens der verglasbaren Charge ein Gleichstrom zwischen wenigstens einer Kathode, die in einer Chargezone, das heißt in der oberen Hälfte der Tiefe der Schmelze in der Schmelzzone angeordnet ist und wenigstens einer Anode, die außerhalb dieser Chargenzone angeordnet ist, zum Fließen gebracht wird. Diese Schmelztechnologie gestattet den Einsatz von amorphen Schlacken als Glasrohstoff. Die durch Elektrolyse dauerhaft oxidierend eingestellte Schmelze bewirkt eine physikalische Schmelzbeschleunigung, resultierend aus der höheren Eindringtiefe der Wärmestrahlung der Wannenheizung infolge der höheren Transmission des 3-wertigen Eisenoxides in der Schmelze.

[0010] In der US 3 867 158 A werden Glas und glasartige Produkte offenbart. Die Zusammensetzungen des Glases können in einem herkömmlichen Glasofen aus einem Gemisch von Bestandteilen hergestellt werden, von dem der Hauptteil eine Schlacke, insbesondere Hochofenschlacke, sein kann, aus dem zumindest ein Teil des Schwefels und / oder des Eisens entfernt worden sein kann. Die resultierenden Produkte sind Gläser, die in erster Linie aus Silikaten von Calcium, Magnesium und Aluminium oder Kombinationen davon zusammengesetzt sein können. Die genannte Hochofenschlacke wird aus der flüssigen Phase heraus abgefrittet, das heißt im Wasser abgeschreckt. Die Erkaltung erfolgt so schnell, dass sich eine nahezu vollständig amorphe Substanz ergibt, die als Hüttensand oder Schlackensand (blast furnace slag) bezeichnet wird. Beim Abfrühen wird die Schlacke vorzerkleinert. Wegen seines amorphen Zustands wird Hüttensand vorwiegend als Bindemittel für Baustoffe verwendet, bei denen ein Abbinden mit Wasser und anschließend Kristallisation erfolgt. Die energiesparende Wirkung des Hüttensands bei der Glasherstellung beruht auf dem vorangegangenen Schmelzprozess und seinem überwiegend amorphen Zustand. Die Verwendung von Hüttensand ist insofern mit dem Einsatz von Fremdscherben zu vergleichen.

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, einen neuartigen Schmelzbeschleuniger sowie ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von entmischungsstabilen, calciumoxidhaltigen Rohstoffgemengen für die Glasherstellung anzugeben.

[0012] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Schmelzbeschleuniger mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 3.

[0013] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0014] Ein erfindungsgemäßer Schmelzbeschleuniger zur Herstellung von Rohstoffgemengen zur Schmelze von Silikatglas weist eine chemische Zusammensetzung auf, umfassend:

- 10 Masse-% bis 50 Masse-% Siliziumdioxid,
- 20 Masse-% bis 80 Masse-% Calciumoxid und
- 1 Masse-% bis 20 Masse-% Aluminiumoxid.

[0015] Die chemische Zusammensetzung wird erfindungsgemäß durch Mineralphasen bereitgestellt, mindestens umfassend:

- 10 Masse-% bis 70 Masse-% Calciumsilikat,
- 1 Masse-% bis 50 Masse-% Alumosilikat und
- 1 Masse-% bis 60 Masse-% Calciumaluminat.

[0016] Bei der Herstellung calciumoxidhaltiger Silikatgläser unter Anwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens wird Glasrohstoffen ein Schmelzbeschleuniger zugegeben und im Anschluss das dabei gebildete und vorbehandelte Gemenge geschmolzen.

[0017] Herkömmliche Schmelzbeschleuniger können mengenmäßig nur bis zu einem Optimum eingesetzt werden. Über dieses Optimum hinaus ist keine weitere schmelzsteigernde Wirkung erzielbar. Einige Schmelzbeschleuniger können nicht mehr oder nur unterhalb dieses Optimums angewendet werden, da Umweltauflagen beispielsweise die Gaskonzentration (z.B. den Sulfatgehalt) im Abgas begrenzen. Mineralische Mehrkomponenten-Rohstoffe werden zunehmend als Silikate und Aluminate eingesetzt. Auch hier ist der Einsatz nicht unendlich zu steigern, weil einerseits die Glaszusammensetzung und die darin tolerierten Verunreinigungen Grenzen setzen und weil andererseits die Kosten für derartige Mineralien teilweise sehr hoch sind. Durch den erfindungsgemäßen Schmelzbeschleuniger werden diese Nachteile überwunden.

[0018] Während ein Teil der bekannten Lösungen zur Erhöhung der spezifischen Schmelzleistung auf den Einsatz natürlich vorkommender Mineralien beruht, werden durch den erfindungsgemäßen Schmelzbeschleuniger silikatische Rohstoff-Gemenge und Rohstoff-Scherben-Gemenge gezielt in ihrer mineralogischen Zusammensetzung verändert. Diese mineralogisch veränderten Gemenge gestatten die Glasbildung bereits bei niedrigeren Temperaturen. Dadurch, dass die erfindungsgemäße mineralogische Umwandlung bereits bei Raumtemperatur einsetzt, wird kostenintensive Hochtemperatur-Energie beim Schmelzen eingespart und damit eine höhere spezifische Schmelzleistung erzielt.

[0019] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Schmelzbeschleunigers kann bei der Schmelze von Gläsern aus (reinen) Rohstoff- oder aus Rohstoff-Scherben-Gemengen der spezifische Energiebedarf signifikant reduziert werden. Dabei kann der Schmelzbeschleuniger allein oder in Verbindung mit anderen Lösungen zur Schmelzbeschleunigung und Senkung des Energiebedarfs angewendet werden.

[0020] Mittels des erfindungsgemäßen Schmelzbeschleunigers kann der Energieaufwand beim Schmelzen der Gemenge von Silikatgläsern verringert werden, da der Schmelzbeschleuniger mit den Glasrohstoffen noch vor der eigentlichen Schmelze reagiert und die Temperatur für den Schmelzbeginn des Gemenges absenkt.

[0021] Durch den erfindungsgemäßen Schmelzbeschleuniger wird das Glasgemenge vor der Schmelze und außerhalb des Schmelzaggregates in seiner mineralogischen Zusammensetzung verändert. Dabei wird insbesondere der schwer lösliche Quarz des Glasschmelzsandes anteilig in andere, leichter schmelzbare Verbindungen umgewandelt.

[0022] Das Glasgemenge erhärtet bei diesen Reaktionen zu formlosen oder geformten Agglomeraten, zum Beispiel Granalien, so dass es nicht mehr entmischen kann, transportstabil und staubfrei ist.

[0023] Durch den umgewandelten Quarz, durch den dichteren Kornverbund in den erhärteten Agglomeraten und durch den Eigengehalt des erfindungsgemäßen Schmelzbeschleunigers an Silikatverbindungen erfolgt ein schnelleres Einschmelzen des Gemenges. Dieses beschleunigte Einschmelzverhalten führt zu einem geringeren Energieverbrauch.

[0024] Die Anwendung des erfindungsgemäßen Schmelzbeschleunigers führt zu einer deutlichen Einsparung an Energie bei der Glasschmelze und ist für alle bekannten Glasschmelzaggregate geeignet, die calciumoxidhaltige Gläser, also z.B. herkömmliche Flach- und Behältergläser, herstellen.

[0025] Der erfindungsgemäße Schmelzbeschleuniger ist überwiegend anorganisch zusammengesetzt. Seine chemische Zusammensetzung kann weiter mindestens einen der folgenden Stoffe umfassen:

- 0 bis 10 Masse-% Alkalioxide, beispielsweise Li_2O , Na_2O und K_2O ,
- 0 bis 20 Masse-% Magnesiumoxid,
- 0 bis 10 Masse-% Eisenoxid,
- 0 bis 5 Masse-% Schwefeltrioxid und
- 0 bis 3 Masse-% Chlor.

[0026] Zusätzlich kann der Schmelzbeschleuniger bis zu 20 Masse-% sonstige Anteile aufweisen, ohne dass die Wirkungsweise des Schmelzbeschleunigers wesentlich beeinträchtigt wird.

[0027] Weiter können 0 bis 10 Masse-% Calciumoxid als Mineralphase vorhanden sein.

[0028] Der Schmelzbeschleuniger kann den Glasrohstoffen mit einem Anteil von 1 Masse-% bis 45 Masse-%, insbesondere 10 Masse-% bis 20 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Gemenges zugegeben werden.

[0029] Der Schmelzbeschleuniger geht wie die übrigen im Gemenge vorliegenden Rohstoffe in die Berechnung des Gemenges ein und wird selbst Bestandteil des geschmolzenen Glases. Analoges gilt für die Verwendung in Rohstoff-Scherben-Gemengen.

[0030] In einer Ausführungsform des Verfahrens wird der Schmelzbeschleuniger den Glasrohstoffen pulverförmig zugemischt.

[0031] Der Schmelzbeschleuniger kann mit mindestens einem Zusatzstoff, vorzugsweise Wasser, angefeuchtet werden. Unter dem Aspekt der Vermeidung von Kohlendioxid im Abgas hat sich der Einsatz von Natronlau-

ge (Wasser und NaOH) als Zusatzstoff zum Befeuchten anstatt von Soda als günstig erwiesen. Durch das Anfeuchten werden Umwandlungsreaktionen des Schmelzbeschleunigers mit den weiteren Gemengebestandteilen bereits bei Raumtemperatur hervorgerufen.

[0032] Durch den angefeuchteten Schmelzbeschleuniger erfolgt ein Lösen von SiO_2 . Die Wirksamkeit des Schmelzbeschleunigers hängt dabei unter anderem von der Kristallinität des Glasschmelzsandes und der Hydroxidionenkonzentration im feuchten Gemenge ab. Die Löslichkeit des SiO_2 ist temperaturabhängig und erhöht sich mit steigender Temperatur. Infolge dieser Umwandlungsreaktionen erfolgt eine teilweise oder vollständige Umwandlung des kristallinen SiO_2 (Quarz) der Glasrohstoffe zu Silikatverbindungen, vorzugsweise zu Alkalisilikathydraten, so dass sich der Gehalt an kristallinem SiO_2 im Gemenge bereits vor der Glasschmelze verringert. Sowohl durch die Umwandlungsreaktionen der Mineralphasen als auch durch eine vom Schmelzbeschleuniger bewirkte chemische Anätzung und Aufrauung der kristallinen SiO_2 -Oberflächen ergibt sich eine Erhöhung der Reaktionsoberfläche für die anschließende Schmelze. Hierdurch reduziert sich der Energieeinsatz bei der Glasschmelze.

[0033] Das mit dem Schmelzbeschleuniger versetzte feuchte Gemenge kann weiterhin erwärmt werden, um diese Umwandlungsreaktionen zu beschleunigen.

[0034] Zum Erwärmen des Gemenges kann beispielsweise Abwärme aus der Glasherstellung verwendet werden. Auf diese Weise wird Energie gespart, die anderenfalls meist ungenutzt abgeführt wird.

[0035] Je nach Anteil an Schmelzbeschleuniger und Zusatzstoff und in Abhängigkeit vom Misch- bzw. Homogenisierungsverfahren entstehen geometrisch unbestimmte oder geformte Gemengeagglomerate, die im Vergleich zu herkömmlichen Glasgemengen weniger bzw. nicht verstauben, so dass die primäre Staub-Emission der Gemenge beim Einlegen in das Schmelzaggregat verhindert bzw. wesentlich verringert wird. Hierdurch können insbesondere die Staubkreisläufe in den Glashütten mengenmäßig entlastet werden.

[0036] Durch diesen Effekt lassen sich insbesondere bei fossil beheizten Schmelzaggregaten die Zeiträume für die Wartung der Wärmetauscher verlängern und ggf. längere Laufzeiten für die Wärmetauscher erzielen.

[0037] Zusätzlich dazu können in den konglomerierten Gemengepartikeln weitere, bei der Glasherstellung anfallende Prozessstäube (z. B. Filterstäube, feine Glasabriebe, Schleifstäube, Schlämme von der Glasbearbeitung, etc.) die sehr kleine Partikelabmessungen aufweisen fest in das Gemenge eingebunden werden. Dadurch kann die wiederholte Verstaubung (sekundäre Staub-Emission) dieser Prozess-Abfälle beim Einlegen in die Schmelzwanne ebenfalls verhindert bzw. stark verringert werden.

[0038] Bei der Erzeugung der ungeformten oder geformten Gemengeagglomerate können auch feinere Rohstoffe, als derzeit in der Glasherstellung üblich, verwendet werden, woraus sich ein weiter beschleunigtes Einschmelzverhalten und homogeneres Glas ergibt. Beispielsweise könnten statt der bisher üblichen Verwendung der natürlichen Rohstoffe (z. B. Glasschmelzsande) und synthetischer Glasrohstoffe zukünftig sehr feine Quarz-, Glas- und Mineralmehle eingesetzt werden.

[0039] Infolge des dichteren Gefüges der geformten Gemengeagglomerate erhöht sich deren Wärmeleitfähigkeit und führt zu einer weiteren Verringerung der Schmelzenergie. Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im Folgenden anhand von Zeichnungen näher erläutert.

[0040] Darin zeigen:

[0041] Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Glas gemäß dem Stand der Technik, und

[0042] Fig. 2 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Glas.

[0043] Einander entsprechende Teile sind in allen Figuren mit den gleichen Bezugszeichen versehen.

[0044] Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Glas gemäß dem Stand der Technik. Mittels einer Waage 1 werden Mengen der folgenden Komponenten bestimmt:

- synthetische Glasrohstoffe SG, beispielsweise Soda, Pottasche und Salpeter,
- natürliche Minerale NM, beispielsweise Sand, Späte, Kalk und Nephelin,
- optional Scherben S sowie
- optional Prozessabfälle PA, beispielsweise Filterstäube.

[0045] Aufeinander abgestimmte Mengen dieser Komponenten SG, NM, S, PA werden, optional zusammen mit Wasser W, einem Mischer **2** zugeführt, in dem durch Mischen der Komponenten SG, NM, S, PA ein Gemenge G gebildet wird.

[0046] Das Gemenge G wird einem Einlagebereich **3.1** eines Glasschmelzaggregats **3** zugeführt, geschmolzen und kann dann als flüssiges Glas FG entnommen werden.

[0047] Optional können dem Einlagebereich **3.1** zusätzlich Prozessabfälle PA, beispielsweise Filterstäube, zugeführt werden.

[0048] Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Glas.

[0049] Mittels einer Waage **1** werden Mengen der folgenden Komponenten bestimmt:

- synthetische Glasrohstoffe SG, beispielsweise Soda, Pottasche und Salpeter,
- natürliche Minerale NM, beispielsweise Sand, Späte, Kalk und Nephelin,
- Schmelzbeschleuniger SB
- optional Scherben S und
- optional Prozessabfälle PA, beispielsweise Filterstäube.

[0050] Aufeinander abgestimmte Mengen dieser Komponenten SG, NM, SB, S, PA werden zusammen mit Zusatzstoffen ZS zum Anfeuchten, beispielsweise Wasser W, einem Mischer **2** zugeführt, in dem durch Mischen der Komponenten SG, NM, SB, S, PA ein Gemenge GV gebildet wird. Dabei werden durch den Schmelzbeschleuniger SB silikatische Bestandteile gezielt in ihrer mineralogischen Zusammensetzung geändert. Das Gemenge GV wird nach dem Mischer **2** zu geformten oder ungeformten Agglomeraten verarbeitet, ggf. konfektioniert und in einer Lagereinrichtung **4** zwischengelagert, wobei eine Wärmebehandlung erfolgen kann. Diese mineralogisch veränderten Gemenge GV gestatten die Glasbildung bereits bei niedrigeren Temperaturen. Dadurch, dass diese mineralogische Umwandlung bereits bei Raumtemperatur einsetzt, wird kostenintensive (Hochtemperatur-)Energie beim Schmelzen eingespart und damit eine höhere spezifische Schmelzleistung erzielt. Durch Wärmebehandlung, beispielsweise mittels Abwärme aus der Glasherstellung, kann die mineralogische Umwandlung beschleunigt werden.

[0051] Das mineralogisch veränderte Gemenge GV kann dem Einlagebereich **3.1** eines Glasschmelzaggregats **3** zugeführt, geschmolzen und dann als flüssiges Glas FG entnommen werden.

[0052] Der Schmelzbeschleuniger SB weist eine chemische Zusammensetzung auf, umfassend:

- 10 Masse-% bis 50 Masse-% Siliziumdioxid,
- 20 Masse-% bis 80 Masse-% Calciumoxid,
- 1 Masse-% bis 20 Masse-% Aluminiumoxid,
- 0 bis 10 Masse-% Alkalioxide,
- 0 bis 20 Masse-% Magnesiumoxid,
- 0 bis 10 Masse-% Eisenoxid,
- 0 bis 5 Masse-% Schwefeltrioxid und
- 0 bis 3 Masse-% Chlor.

[0053] Die chemische Zusammensetzung kann durch Mineralphasen bereitgestellt werden, umfassend:

- 10 Masse-% bis 70 Masse-% Calciumsilikat,
- 1 Masse-% bis 50 Masse-% Alumosilikat,
- 1 Masse-% bis 60 Masse-% Calciumaluminat und
- 0 bis 10 Masse-% Calciumoxid.

[0054] Der Schmelzbeschleuniger SB ist ein aktiviertes Gemisch unterschiedlicher kristalliner Verbindungen. Hauptanteile an diesen Verbindungen haben Calcium- und Alumosilikate. Der Anteil an freiem CaO kann zwischen 0 und 10 Masse-%, typischerweise < 3 Masse-% liegen und ist für die Umsetzung des Verfahrens nicht relevant. Ein Beispiel für die vollständige Zusammensetzung ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Der Einsatz des

Schmelzbeschleunigers SB erfolgt als feines Pulver und wird wie ein Glasrohstoff den anderen Komponenten SG, NM, S, PA des Gemenges G zudosiert und mit diesen gemischt.

Tabelle 1: oxidischer Zusammensetzungsbereich des Schmelzbeschleunigers SB

Oxid	Anteile in Masse-%
Na ₂ O + K ₂ O	0–10
SiO ₂	10–50
CaO	20–80
MgO	0–20
Al ₂ O ₃	1–20
Fe ₂ O ₃	0–10
SO ₃	0–5
Cl	0–1
Glühverlust	0–10

[0055] Im Folgenden werden an Hand eines Flachglases und eines Behälterglases Ausführungsbeispiele für den Einsatz des Schmelzbeschleunigers SB beschrieben. In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung der Gläser angegeben und Tabelle 3 enthält die konkreten Zusammensetzungen der angewendeten Schmelzbeschleuniger SB.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Gläser in Masse-%

Oxid	Flachglas	grünes Behälterglas
Na ₂ O	13,50	12,45
K ₂ O	0,20	0,80
SiO ₂	72,10	70,90
CaO	9,50	10,40
MgO	3,50	2,60
Al ₂ O ₃	0,80	2,10
Fe ₂ O ₃	0,06	0,32
Cr ₂ O ₃	0	0,20
SO ₃	0,24	0,23
Summe	100,00	100,00

[0056] Für das Gemenge GV des Flachglases wird der Schmelzbeschleuniger SB1 eingesetzt und für das grüne Behälterglas der Schmelzbeschleuniger SB2. Aus der Zusammensetzung in Tabelle 3 geht hervor, dass für das grüne Behälterglas ein Schmelzbeschleuniger SB2 zum Einsatz kommt, der einen höheren Al₂O₃- und Fe₂O₃-Gehalt aufweist und somit die Zugabe von Fe₂O₃ zum Gemenge überflüssig macht.

Tabelle 3: oxidische Zusammensetzung der Schmelzbeschleuniger SB1 und SB2 in Masse-%

Oxid	SB1	SB2
Na ₂ O	0,300	0,900
K ₂ O	0,510	1,200
SiO ₂	25,000	22,300
CaO	69,400	65,100
MgO	0,530	1,700

Al ₂ O ₃	2,400	5,120
Fe ₂ O ₃	0,210	2,400
Cr ₂ O ₃	0,005	n.b.
SO ₃	1,130	0,970
Cl	0,010	0,210
Glühverlust	0,400	0,620
Summe	99,495	99,920

[0057] Zur Herstellung des Flachglases und des grünen Behälterglases werden unter Einbeziehung der Schmelzbeschleuniger SB1 und SB2 die in Tabelle 4 aufgeführten Gemenge GV hergestellt und eingeschmolzen.

Tabelle 4: Einwaagen für Rohstoff-Komponenten SG, NM und Schmelzbeschleuniger SB in kg für jeweils 100 kg Glas

Oxid	Flachglas	grünes Behälterglas
Quarzsand	67,63	64,48
Soda	22,95	21,06
Natriumsulfat	0,18	0
Magnesia	3,45	1,97
Calumite	0	5,40
Kali-Feldspat	1,95	3,54
Kaliumchromat	0	0,50
SB1	13,67	0
SB2	0	12,32
Summe	109,83	109,27

[0058] Entsprechend Fig. 2 und Tabelle 4 werden die typischen Glasrohstoff-Komponenten SG, NM und der Schmelzbeschleuniger SB1 bzw. SB2 abgewogen und gemischt. Während des Mischens werden als Zusatzstoff ZS elf Liter Wasser W zudosiert. Das Gemenge GV hat eine erdfeuchte Konsistenz und wird für 24 Stunden bei 40 °C gelagert. Vor dem Einlegen in das Schmelzaggregat 3 erfolgt in der Lagervorrichtung 4 eine beispielsweise 90minütige Vorwärmung bei ca. 300 °C. Die dabei entstehenden formlosen Granalien weisen eine veränderte mineralogische Gemengezusammensetzung GV auf. Diese Granalien können nun ohne Verstaubung mit dem Einleger in den Einlagebereich 3.1 eingebracht werden.

Bezugszeichenliste

- 1** Waage
- 2** Mischer
- 3** Glasschmelzaggregat
- 3.1** Einlagebereich
- 4** Agglomeration, optionale Wärmebehandlung, Lagereinrichtung
- FG** flüssiges Glas
- G** Gemenge
- GV** verändertes Gemenge
- NM** natürliche Minerale (natürliche Glasrohstoffe)
- PA** Prozessabfälle
- S** Scherben
- SB** Schmelzbeschleuniger
- SB1** Schmelzbeschleuniger

SB2	Schmelzbeschleuniger
SG	synthetische Glasrohstoffe
W	Wasser
ZS	Zusatzstoffe

Patentansprüche

1. Schmelzbeschleuniger (SB) für calciumoxidhaltige Gemenge zum Schmelzen von Silikatglas, mit einer chemischen Zusammensetzung umfassend:
 - 10 Masse-% bis 50 Masse-% Siliziumdioxid,
 - 20 Masse-% bis 80 Masse-% Calciumoxid und
 - 1 Masse-% bis 20 Masse-% Aluminiumoxid, wobei in der chemischen Zusammensetzung folgende Mineralphasen:
 - 10 Masse-% bis 70 Masse-% Calciumsilikat,
 - 1 Masse-% bis 50 Masse-% Alumosilikat und
 - 1 Masse-% bis 60 Masse-% Calciumaluminat umfasst sind.
2. Schmelzbeschleuniger (SB) nach Anspruch 1, wobei die chemische Zusammensetzung weiter mindestens:
 - 0 bis 10 Masse-% Alkalioxide,
 - 0 bis 20 Masse-% Magnesiumoxid,
 - 0 bis 10 Masse-% Eisenoxid,
 - 0 bis 5 Masse-% Schwefeltrioxid und
 - 0 bis 3 Masse-% Chlor.
 umfasst.
3. Verfahren zur Herstellung eines calciumoxidhaltigen Silikatglases, wobei Glasrohstoffkomponenten (NM, SG, S, PA) ein Schmelzbeschleuniger (SB) nach einem der Ansprüche 1 oder 2 zugegeben und das dabei gebildete Gemenge (GV) danach geschmolzen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmelzbeschleuniger (SB) den Glasrohstoffkomponenten (NM, SG, PA) mit einem Masseanteil von 1 Masse-% bis 45 Masse-%, insbesondere 10 Masse-% bis 20 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Gemenges (GV) zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass als eine Glasrohstoffkomponente Scherben (S) verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmelzbeschleuniger (SB) pulverförmig zugemischt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmelzbeschleuniger (SB) mit mindestens einem Zusatzstoff (ZS), insbesondere Wasser (W), angefeuchtet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mit dem angefeuchteten Schmelzbeschleuniger (SB) versetzte Gemenge (GV) vor dem Schmelzen erwärmt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass Abwärme aus der Glasherstellung zum Erwärmen des Gemenges (GV) verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der Glasherstellung anfallende Prozessabfälle (PA), insbesondere Filterstäube in im Gemenge (GV) gebildeten Agglomeraten gebunden werden.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

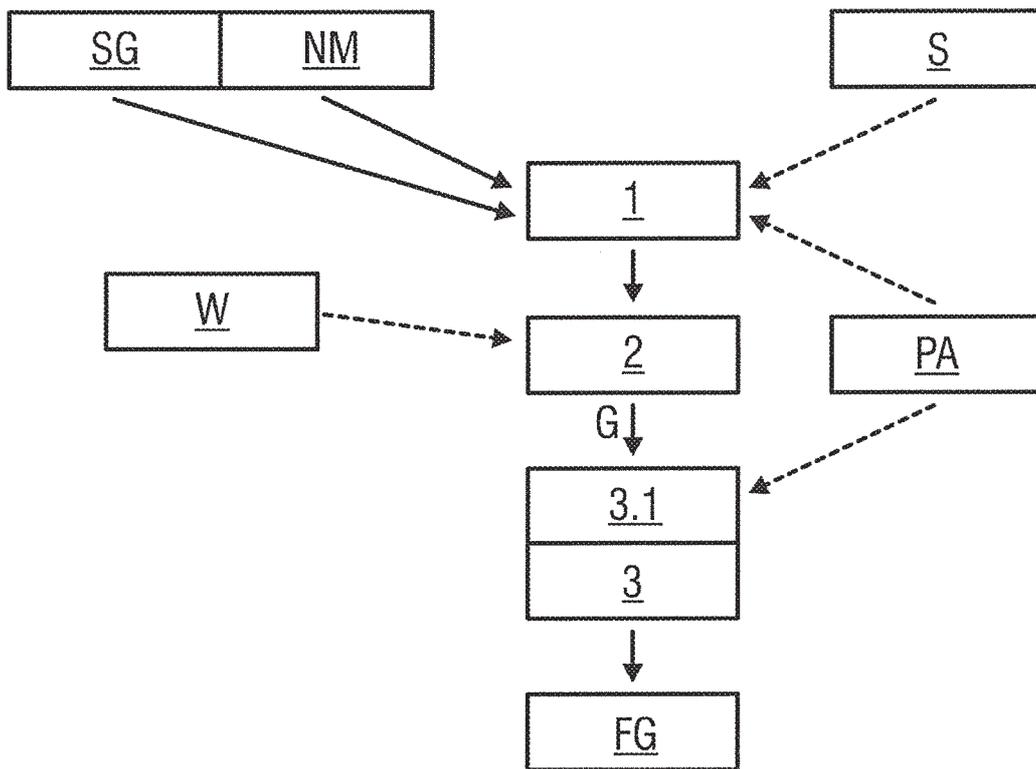


FIG 1

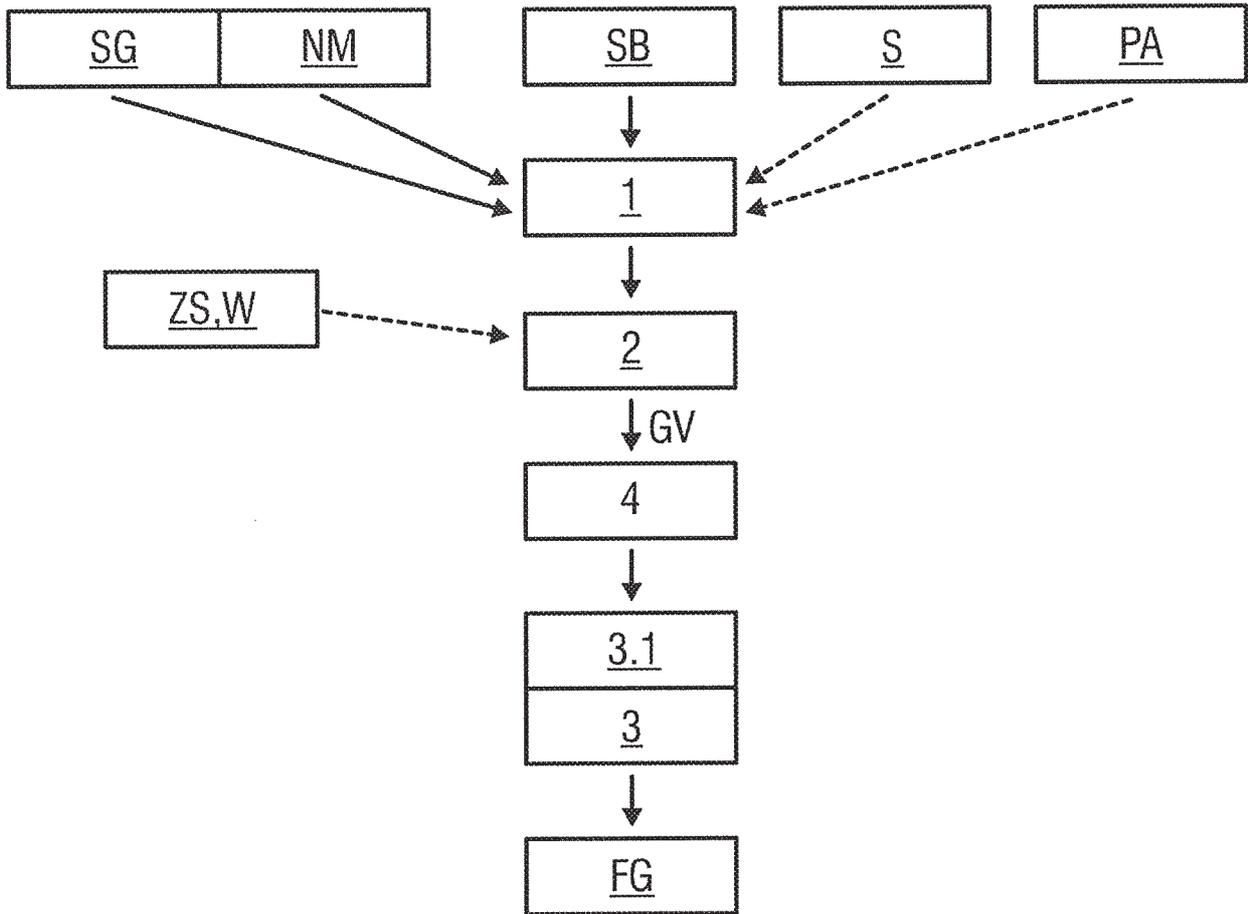


FIG 2