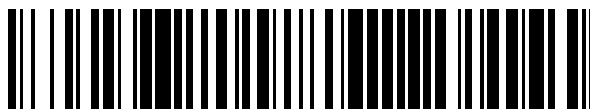


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 047**

51 Int. Cl.:

C03B 3/00 (2006.01)

C03C 1/02 (2006.01)

C03B 1/02 (2006.01)

C03B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2003** **E 03711276 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014** **EP 1478601**

54 Título: **Métodos de dosificación selectiva de vidrio para mejorar la eficiencia de fusión y reducir la segregación total de los componentes de la masa de vidrio**

30 Prioridad:

28.02.2002 US 360453 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.12.2014

73 Titular/es:

CARTY, WILLIAM MICHAEL (100.0%)
1482 WATERWELLS ROAD
ALFRED STATION, NY 14803, US

72 Inventor/es:

CARTY, WILLIAM MICHAEL

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 524 047 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos de dosificación selectiva de vidrio para mejorar la eficiencia de fusión y reducir la segregación total de los componentes de la masa de vidrio

Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos de dosificación de vidrio en general, y más particularmente, a la combinación selectiva de componentes particulares de una composición de masa de vidrio antes de introducir la masa en la fusión con el fin de reducir la tendencia a la segregación total de los componentes de la masa en la masa fundida y mejorar la eficiencia de fusión, por medio del control de los mecanismos térmicos de reacción.

Antecedentes de la invención

La Figura 1 ilustra un diagrama de flujo de procesos convencionales de dosificación de vidrio. Normalmente, la dosificación de vidrio típica implica transferir las materias primas directamente desde los silos de almacenamiento al interior de una tolva de pesaje, pesar las materias primas de acuerdo con una fórmula de masa en porcentaje en peso (% en peso), añadir una cantidad especificada de residuos de vidrio roto y mezclar la masa de partida y los residuos de vidrio roto en un mezclador a escala grande. En algunos casos, el propio mezclador funciona como una escala de comprobación final para la fórmula de masa. A partir del mezclador, se transfieren los materiales de masa mezclados a una más tolvas, ubicadas en posición adyacente al final del horno de vidrio (dispositivo de fusión), donde se introduce la masa mezclada en el interior del tanque de fusión. Se usan técnicas similares de formación de masas casi universalmente en diversas configuraciones industriales de producción de vidrio, incluyendo las instalaciones de vidrio para recipientes, fibra de vidrio y vidrio flotado.

Una vez que se ha añadido la masa mezclada al horno (dispositivo de fusión), se permite que tengan lugar reacciones no controladas a diversas temperaturas, tanto entre los componentes de materia prima de la masa como entre los componentes de materia prima de la masa y la masa fundida residente, hasta que se logre una masa fundida sustancialmente homogénea. El tiempo necesario para la fusión, homogeneización y afinado suficientes está relacionado con el tiempo de residencia total o con el tiempo que la masa fundida permanece dentro del tanque del dispositivo de fusión, antes de que tenga lugar la formación del producto de vidrio deseado.

La Figura 2 es una ilustración esquemática que muestra los mecanismos de reacción, que normalmente siguen los componentes de la masa de materias primas cuando reaccionan unos con otros y con la masa fundida ya presente en el horno, y la Figura 3 es una ilustración esquemática que muestra etapas de fusión convencionalmente no controladas a medida que se produce la fusión de la masa añadida de nuevas. Véase también, por ejemplo, F. E. Woolley "Melting/Fining" *Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, ASM International, 1987, pp. 386-393, que se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

Es decir, una vez que se ha introducido la masa en el horno, tienen lugar diversas reacciones que, casi de manera inmediata, segregan la masa. En la producción de vidrio flotado, por ejemplo, carbonato de sodio (Na_2CO_3), carbonato de calcio (CaCO_3), sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cuarzo (SiO_2) son las materias primas principales usadas de manera más común. Cuando no se añade agua con idea de reducir la segregación de la masa en la tolva de almacenamiento, normalmente, la primera reacción es la formación de un líquido eutéctico por medio de la reacción de Na_2CO_3 y CaCO_3 a una temperatura de alrededor de 785 °C.

Como se muestra en la Figura 2, Na_2CO_3 y CaCO_3 reaccionan a través del Mecanismo de reacción 1, creando un líquido eutéctico de baja viscosidad con una cantidad de CaCO_3 que queda sin reaccionar. Este líquido eutéctico de baja viscosidad reacciona con CaCO_3 residual y cuarzo a través del Mecanismo de reacción 2 para lograr finalmente la composición global del vidrio que viene reflejada en la fórmula de la masa. Un ejemplo de composición típica de vidrio flotado es aproximadamente un 73,5 % en peso de SiO_2 , un 12,3 % en peso de CaO y un 12,4 % en peso de Na_2O .

Se observan reacciones similares entre Na_2CO_3 , CaCO_3 y Na_2SO_4 . En este caso, el líquido eutéctico está formado por sales fundidas que tienen una viscosidad muy baja. Es decir, el líquido eutéctico fluye fácilmente, y exhibe propiedades de flujo similares a las del agua, que tiene una viscosidad dentro de un intervalo de 1 a 4 mPa·s, o de 1 a 4 centipoise. El líquido eutéctico reacciona con el cuarzo para proporcionar finalmente un vidrio homogéneo de composición deseada. No obstante, la formación de este líquido eutéctico puede aumentar la tendencia a la segregación de la masa e invertir eficazmente los esfuerzos de mezcla de la masa.

Tienen lugar reacciones similares en las composiciones de vidrio para recipientes, y en el caso de la producción de fibra de vidrio, los boratos exhiben problemas similares en las etapas iniciales de fusión. Este proceso de segregación conduce a la formación de dominios de gran escala, o conglomerados de sílice casi pura que posteriormente requieren tiempos de residencia excesivamente largos para disolverse en la masa fundida líquida circundante. A continuación, esta segregación inicial requiere una re-homogeneización en el interior del tanque de vidrio antes de la conformación.

Se pueden observar evidencias directas de "pérdida de mezcla" en el tanque de vidrio durante el proceso de fusión. Se pueden observar aglomeraciones (de escala en las ordenadas de cm de longitud) de las materias primas de la masa, comúnmente referidas en la industria como troncos de masa, en diversos estados de fusión, dentro del tanque de vidrio. Además, se puede apreciar comúnmente el fenómeno de segregación de la masa a gran escala en el interior del tanque del dispositivo de fusión, en el vidrio acabado en forma de defectos tales como inclusiones cristalinas, que están formadas en su mayoría por cuarzo no disuelto; burbujas, que son burbujas que no se liberan de la masa fundida durante el afinado; y estrías, que son distorsiones ópticas provocadas por las diferencias locales de composición. Estos defectos son evidencia directa de que el vidrio no tiene la composición adecuada debido a la pérdida de mezcla o a una re-mezcla incompleta que disminuye la eficiencia total del material y reduce la calidad del producto final. Las observaciones industriales vienen avaladas de manera adicional por publicaciones técnicas, que también reconocen la segregación de la masa que se observa comúnmente en la producción comercial. A pesar del hecho de que la segregación de la masa en el tanque de vidrio y los defectos potenciales que pueden resultar de la misma están reconocidos en la industria, y a pesar de la necesidad evidente para reducir este comportamiento no deseado y mejorar la eficiencia de fusión y la calidad total, la industria del vidrio todavía no ha abordado de manera satisfactoria estas cuestiones con una solución comercial viable.

Como se ha comentado anteriormente, la eficiencia del material en la producción de vidrio está relacionada con la reducción de pérdidas debidas a defectos tales como inclusiones cristalinas, burbujas y estrías. Las inclusiones cristalinas son partículas o conglomerados de sílice que no han reaccionado de forma completa con la masa fundida. Se puede reducir este tipo de inclusiones cristalinas reduciendo la segregación de sílice refractaria, a partir de materiales de flujo. Las burbujas, que son burbujas que se forman como consecuencia de un afinado incompleto, se pueden reducir maximizando el desprendimiento de sustancias volátiles de manera temprana en el proceso de fusión y reduciendo el aire atrapado en los espacios de los poros. Aunque los residuos de vidrio roto procedentes de vidrio defectuoso se pueden reciclar a través del proceso (aunque el vidrio con inclusiones cristalinas no se puede reciclar), resulta más eficaz reducir los residuos de vidrio roto de forma propia a partir del vidrio defectuoso.

En la producción comercial de vidrio a gran escala (por ejemplo vidrio flotado, vidrio para recipientes y fibra de vidrio), en la que los volúmenes de los tanques de fusión son considerablemente más grandes (ajustándose a volúmenes del orden de toneladas de vidrio fundido), la mezcla in situ de la masa fundida se logra por medio de corrientes de convección en el interior del tanque y por medio del movimiento de los gases desprendidos a partir de la descomposición de las materias primas. Aunque se requiere cierta mezcla y afinado para retirar las burbujas gaseosas, también se pueden atribuir los procesos costosos y de alto consumo de energía para mejorar la mezcla de la masa de fusión a la segregación de los materiales de la masa a gran escala.

Considerando que la mezcla física es un factor secundario, por tanto, la eficiencia del proceso de fusión está directamente relacionada con la difusión o con las reacciones que tienen lugar en la interfaz cuarzo-líquido. La solución de cuarzo está limitada por la reacción inicial de cuarzo con el líquido eutéctico de baja viscosidad. A medida que transcurre el proceso de fusión, el cuarzo interacciona con un líquido que presenta un aumento estacionario del contenido de sílice y posteriormente de la viscosidad. Por tanto, se requieren temperaturas elevadas dentro del tanque de fusión con el fin de garantizar tasas de difusión y homogeneidad razonables. Como se ha mencionado anteriormente, el tiempo de residencia del material en el tanque viene determinado por el tiempo que tardan los materiales de la masa en fundirse completamente y el tiempo que tarda el líquido resultante en adquirir homogeneidad. En una situación de producción continua, la masa de vidrio fundido en el horno se mantiene constante, y desde el punto de vista comercial, el tiempo de residencia mínimo es del orden de 24 horas de producción para hornos de vidrio para recipientes y de 72 horas para hornos de vidrio flotado, con alrededor de la mitad de este tiempo destinado a la fusión y la otra mitad del tiempo destinado a afinado.

Un intento para mejorar el proceso de fusión de la masa implica la reducción de la adición de carbonato y cuarzo en la forma original (no mezclada). Se llevaron a cabo experimentos usando diópsido sintético ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) en lugar de una mezcla de CaCO_3 , MgCO_3 y cuarzo. Los resultados mostraron que el tiempo necesario para disolver por completo la masa original (es decir, el tiempo libre de masa) se redujo dependiendo de la temperatura y también se produce una reducción en el tiempo de afinado. Estas mejoras se atribuyeron también a una reducción de la cantidad de cuarzo que fue necesario disolver. Véase, por ejemplo, C.C. Tournour y J. S. Shelby, "Effect of Diopside and Wollastonite on the Melting of Soda-Lime Silicate Glasses", Ceramic Engineering and Science Proceedings, editado por J. Keiffer, American Ceramic Society, 21 [1], 263-273 (2000).

Desde el punto de vista convencional, también se piensa que la fusión se ve favorecida por el hecho de mantener baja la viscosidad. No obstante, como se ha descrito anteriormente, la producción no controlada de líquidos de baja viscosidad durante el proceso de fusión contribuye a la segregación de la masa no deseada. Aunque una masa fundida que facilita viscosidades bajas puede mejorar de manera general las tasas de difusión y disociación de cuarzo durante la fusión, estas ventajas únicamente se pueden conseguir después de que se haya producido la fusión suficiente de los componentes de la masa de punto de fusión más elevado y de que cualquier conglomerado de masa haya reaccionado de forma completa en la masa fundida. De este modo, con el fin de mejorar la eficiencia de fusión y reducir los problemas anteriormente descritos asociados a la pérdida de mezcla y la segregación, las mejoras sustanciales con respecto al control de la fusión de la masa de vidrio resultan deseables.

Otro problema con la tecnología convencional de la fabricación de vidrio está relacionado con la cantidad de energía que se requiere para mantener una operación continua de fusión de vidrio, y el impacto potencial del uso de combustibles fósiles para proporcionar esta energía. El combustible puede contribuir un 25-30 % del coste de fabricación del vidrio flotado. En ocasiones, la volatilidad de los precios del combustible puede, por supuesto, aumentar esta proporción sin previo aviso.

A lo largo de todo el país, la industria del vidrio de Estados Unidos emplea más de 250 billones de BTU al año para producir aproximadamente 21 millones de toneladas de productos de vidrio; aproximadamente un 80 % de esta energía se suministra por medio de gas natural. En teoría, la fusión de una tonelada de vidrio debería precisar únicamente alrededor de 2,2 millones de BTU, pero en realidad puede variar de 4,7 a 6,9 millones de BTU por tonelada debido a las pérdidas e ineficiencias. Debido a que un 80 % o más de la energía total usada en la fabricación de vidrio para recipientes, fibra de vidrio y vidrio flotado se requiere para llevar a cabo las operaciones de fusión y afinado, sería deseable una reducción de la energía en el proceso de fabricación de vidrio hacia una fusión más eficaz. Por ejemplo, si una planta de producción de vidrio flotado que genera 400 toneladas/día de vidrio flotado opera 365 días/año, incluso la planta más eficaz de combustión de gas natural (4,7 millones de BTU/tonelada), consume aproximadamente 686.000 millones de BTU/año, o 686 millones de pies cúbicos (19,42 millones de metros cúbicos) de gas natural. Véase, por ejemplo, Departamento de Energía de Estados Unidos, Office of Industrial Technology, 1997, "Integrated Pollution Prevention Control (IPCC)", Reference Document on Best Available Practices in the Glass Manufacturing Industry, Comisión Europea, Institute for Prospective Technological Studies, Sevilla, 2000.

La prevención de la contaminación y los costes considerables asociados al cumplimiento de la normativa, así como la mejora de la eficiencia total de materia y energía resultan críticos para reducir el impacto negativo sobre el medio ambiente derivado de la fabricación de vidrio y con el fin de convertir la fabricación de vidrio en una actividad económicamente competitiva. Por ejemplo, una planta típica de vidrio flotado, debe gastar una media de 2 millones de dólares para nuevos sistemas de control ambiental y aproximadamente un 2,5 % de los costes totales de fabricación en el cumplimiento de la normativa. Véase, por ejemplo, "Glass: A Clear Vision for a Bright Future", Departamento de Energía de Estados Unidos, 1996. De este modo, una reducción de un 10 % del uso de gas natural en una planta típica de vidrio flotado tendría como resultado ahorros de aproximadamente 285.000 dólares al año de gas natural (asumiendo 5 dólares/MMBTU). Además, las reducciones de costes relacionados con el cumplimiento de la normativa, asociados a tratamientos químicos adicionales y las implementaciones operacionales, destinadas a reducir las emisiones de contaminantes procedentes de las reacciones de combustión, también se pueden llevar a cabo junto con una reducción de la cantidad consumida de combustible.

Los contaminantes emitidos por la industria de vidrio incluyen:

- 1) Óxidos de nitrógeno (NO_x)
- 2) Óxidos de azufre (SO_x)
- 3) Monóxido de carbono (CO)
- 4) Dióxido de carbono (CO_2).

Los combustibles fósiles para la combustión son normalmente las fuentes de NO_x y algunos CO_x . La descomposición de las materias primas de carbonato y sulfato contribuye a las emisiones de CO_x y NO_x , respectivamente. La reducción del tiempo de residencia, no obstante, reduce la cantidad de combustible quemado por unidad de vidrio producida y mejora la eficiencia energética, lo que también facilita menores cantidades de emisiones tales como NO_x y CO_2 derivado del combustible y CO por unidad de vidrio producido.

El tiempo de residencia está relacionado con el tiempo que se requiere para fundir de manera completa todos los componentes de la masa, y depende particularmente de la cantidad de componentes de la masa de alto punto de fusión (por ejemplo, sílice) en el fórmula de la masa. Aunque resulta deseable eliminar el cuarzo libre como aditivo de materias primas debido a su baja reactividad y elevado punto de fusión, el cuarzo sigue siendo una fuente abundante y rentable de sílice, que es un componente principal de muchos sistemas de vidrio comerciales. Por tanto, sería más deseable reducir la cantidad de cuarzo libre añadido por medio de la obtención de una parte de la sílice procedente de mezclas binarias o ternarias combinadas de forma selectiva que bien se someten juntas a formación de microgránulos, se someten a pre-reacción o se someten a pre-fusión antes de la dosificación y la introducción en el interior de la masa fundida residente, lo que hasta ahora resulta desconocido en la industria de vidrio.

De este modo, sería deseable proporcionar un método para controlar el comportamiento de fusión (es decir, los mecanismos de reacción), de los componentes de la masa de vidrio dentro de una masa fundida residente con el fin de mejorar la eficiencia de fusión, de manera que una mayor eficiencia de fusión permita una disminución del uso de energía, reduzca la necesidad de agentes químicos de afinado que contribuyen a la contaminación atmosférica y a costes de materias primas, disminuir la contaminación al tiempo que se generan productos de vidrio de alta calidad y bajo coste y se reduce la incidencia de pérdida de mezcla y segregación de la masa en las etapas tempranas de fusión.

Sumario de la invención

Es un objetivo de la presente invención solucionar los inconvenientes asociados a los métodos convencionales de dosificación de vidrio y fusión. En particular, es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para pre-combinar de manera selectiva determinados componentes de una fórmula de masa de vidrio antes de la introducción de la composición total de la masa en el interior de un tanque de fusión de horno para controlar las reacciones de fusión (es decir, los mecanismos de reacción) dentro del tanque con el fin de mejorar la eficiencia energética.

Junto con una mejor eficiencia energética, también es un objetivo de la presente invención facilitar un menor uso de energía, reducir la necesidad de agentes químicos de afinado que contribuyen a la contaminación atmosférica y al coste de materias primas, disminuir la contaminación y finalmente generar productos de vidrio de alta calidad y bajo coste y reducir la segregación total de los componentes de la masa de materias primas durante la fusión.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un método para controlar los mecanismos de reacción de los componentes de la masa de vidrio añadidos a la masa fundida de vidrio que residen en un dispositivo de fusión de vidrio. La masa fundida de vidrio tiene una viscosidad (η_m) a una temperatura de fusión residente (T_m), medida sobre una escala de temperatura absoluta (es decir, Kelvin). El método incluye las etapas de proporcionar una pluralidad de componentes de la masa de materias primas en cantidades de acuerdo con una fórmula de masa, en la que la pluralidad de componentes de la masa de materias primas incluye al menos un material de agente de formación de vidrio y al menos un material modificador (flujo). Se combina selectivamente una primera parte de la pluralidad de componentes de la masa de materias primas para proporcionar una primera combinación de material que tiene una temperatura de fusión que está dentro del intervalo de un 60 a un 90 % de la temperatura de fusión T_m residente y una viscosidad a la temperatura de fusión que es mayor o igual que la viscosidad de la masa fundida $\eta_m / 100$. También se combina selectivamente una segunda parte de la pluralidad de componentes de materias primas para proporcionar un segundo material de combinación que tiene una temperatura de reacción dentro del intervalo de un 60 a un 100 % de la temperatura de fusión residente, de manera que dicho segundo material de combinación es capaz de formar un compuesto intermedio por medio de reacción en estado sólido antes de la reacción con la masa fundida de vidrio. El primer material de combinación, el segundo material de combinación y cualquier parte restante de la pluralidad de componentes de la masa de materias primas se mezclan juntos para formar una mezcla de masa, y se introduce la mezcla de masa en el interior del dispositivo de fusión de vidrio.

Se puede proporcionar el primer material de combinación de varias formas. Por ejemplo, de acuerdo con un aspecto de la primera realización de la presente invención, se puede proporcionar el primer material de combinación en forma de una pluralidad de miembros de reacción discretos generados sometiendo el primer material de combinación a formación de microgránulos antes de la etapa de introducción, de manera que el miembro de reacción tenga una composición basada en el primer material de combinación. Alternativamente, se puede proporcionar el primer material de combinación en forma de material sometido a pre-reacción, llevando a cabo una pre-reacción del primer material de combinación a una temperatura próxima a la temperatura de reacción específica del primer material de combinación, enfriando el primer material de combinación sometido a pre-reacción y moliendo el primer material de combinación sometido a pre-reacción para formar una pluralidad de partículas sometidas a pre-reacción antes de la etapa de introducción. En este caso, cada una de la pluralidad de partículas sometidas a pre-reacción tiene una composición basada en el primer material de combinación. De acuerdo con otra alternativa, se puede proporcionar el primer material de combinación en forma de frita formada por calentamiento del primer material de combinación hasta una temperatura próxima a la temperatura de fusión del primer material de combinación, fundiendo el primer material de combinación e inactivando el primer material de combinación para formar la frita antes de la etapa de introducción. En este caso, como en el caso de los miembros de reacción discretos y las partículas sometidas a pre-reacción, la frita tiene una composición de acuerdo con el primer material de combinación.

Similarmente, se puede proporcionar el segundo material de combinación en una variedad de formas. Por ejemplo, de acuerdo con otro aspecto de la primera realización de la presente invención, se puede proporcionar el segundo material de combinación en forma de una pluralidad de miembros de reacción discretos generados sometiendo el segundo material de combinación a formación de microgránulos antes de la etapa de introducción, en el que el miembro de reacción tiene una composición basada en el segundo material de combinación. Alternativamente, se puede proporcionar el segundo material de combinación en forma de material sometido a pre-reacción, sometiendo a pre-reacción el segundo material de combinación a una temperatura próxima a la temperatura de reacción específica del segundo material de combinación, enfriando el segundo material de combinación sometido a pre-reacción y moliendo el segundo material de combinación sometido a pre-reacción para formar una pluralidad de partículas sometidas a pre-reacción antes de la etapa de introducción. En este caso, cada una de la pluralidad de partículas sometidas a pre-reacción tiene una composición basada en el segundo material de combinación. De acuerdo con otra alternativa, se puede proporcionar el segundo material de combinación en forma de frita formada por calentamiento del primer material de combinación hasta una temperatura próxima a la temperatura de fusión del segundo material de combinación, fundiendo el segundo material de combinación e inactivando el segundo material de combinación para formar la frita antes de la etapa de introducción. En este caso, como en el caso de los

miembros de reacción discretos y las partículas sometidas a pre-reacción, la frita tiene una composición de acuerdo con el primer material de combinación.

La pluralidad de componentes de la masa de materias primas de la presente invención también puede incluir un material intermedio, además de al menos un material de agente de formación de vidrio y al menos un material modificador. Debería apreciarse que debido a que se puede aplicar la presente invención igualmente bien para cualquier tipo de fabricación de vidrio, la composición exacta de los materiales de combinación varía de acuerdo con la fórmula de masa usada en el campo particular de fabricación de vidrio. Por ejemplo, las composiciones típicas de vidrio flotado de silicato de cal sodada no incluyen un material intermedio, tal como alúmina o circonia, y en lugar de ello incluyen una pluralidad de modificadores, tales como sodio y calcio, en varias formas de carbonato y óxido, dependiendo de las materias primas de las cuales proceden.

Para las composiciones de vidrio que incluyen un material intermedio, el primer material de combinación puede incluir al menos una parte del material intermedio y al menos una parte de al menos uno de los materiales modificadores, y el segundo material de combinación puede incluir al menos una parte de al menos un material de agente de formación de vidrio y al menos una parte de al menos un material modificador. Adicionalmente, el segundo material de combinación puede incluir al menos una parte de material intermedio y al menos una parte de al menos uno de los materiales modificadores, y el primer material de combinación puede al menos incluir una parte de al menos uno del material de agente de formación de vidrio y al menos una parte de al menos un material modificador. Los sub-sistemas creados por medio de métodos de dosificación selectiva de acuerdo con la presente invención, cualquiera menos subsistemas binarios, son particularmente aplicables cuando se trata con vidrios que contienen niveles significativos de alúmina.

Aunque la composición exacta de los materiales de combinación puede variar de acuerdo con la aplicación particular, las combinaciones generales de componentes de la masa de materias primas de acuerdo con la presente invención permanecen constantes. Es decir, el primer material de combinación puede incluir al menos una parte de al menos uno de los materiales de agentes de formación de vidrio y al menos una parte de al menos uno de los materiales modificadores, y el segundo material de combinación puede incluir al menos una parte de al menos uno de los materiales de agentes de formación de vidrio y al menos una parte de otro de los materiales modificadores.

La expresión "material de agente de formación de vidrio" o agente de formación de vidrio se refiere a materiales que tienen la forma de óxido M_xO_y (en la que $x = 1$ o 2 ; $y = 1-5$) y una fuerza de enlace O-M del orden de 80-120 kcal. El material de agente de formación de vidrio se puede incluir en forma de materia prima de componente de masa en su forma de óxido, o puede ser el producto de reacciones de descomposición calculadas de otras materias primas de componente de masa, tales como carbonatos, hidróxidos, cloruros, nitratos, sulfuros, o minerales industriales de multi-componente. Los agentes de formación de vidrio de acuerdo con la presente invención pueden incluir, por ejemplo, formas de óxidos de Be, Ge, Si, P y B.

La expresión "material intermedio" o intermedio se refiere a materiales que tienen una forma de óxido M_xO_y y una fuerza de enlace O-M del orden de 60-75 kcal. Se puede incluir el material intermedio en forma de materia prima de componente de masa en su forma de óxido, o puede ser el producto de reacciones de descomposición calculadas de otras materias primas de componente de masa, tales como carbonatos, hidróxidos, cloruros, nitratos, sulfuros o minerales industriales de multi-componente. Los intermedios de acuerdo con la presente invención pueden incluir, por ejemplo, formas de óxido de Mn, Mg, Zr, Be, Fe, Al y Ti.

La expresión "material modificador" se refiere a materiales que tienen una forma de óxido M_xO_y y una fuerza de enlace O-M del orden de 10-60 kcal, y que sustancialmente se comportan como materiales fundentes durante las reacciones térmicas. El material modificador se puede incluir como materia prima de componente de masa en su forma de óxido, o puede ser el producto de las reacciones de descomposición calculadas de otras materias primas de componente de masa, tales como carbonatos, hidróxidos, cloruros, nitratos, sulfuros o minerales industriales de multi-componente. Los intermedios de acuerdo con la presente invención pueden incluir, por ejemplo, formas de óxido de K, Na, Li, Ba, Pb, Sr, Ca, Mg, Mn y Fe.

Debe apreciarse que, de acuerdo con la presente invención, los modificadores no se deben combinar selectivamente con otros modificadores en ausencia de un agente de formación de vidrio o un intermedio, debido a la naturaleza reactiva (es decir, comportamiento fundente) o modificadores. Es decir, un material de combinación formado a partir de una combinación selectiva de modificador-modificador no reduce la incidencia de segregación de la masa debido a la tendencia de los modificadores a formar un líquido eutéctico de baja viscosidad a temperaturas bajas.

También debe apreciarse que, de acuerdo con la presente invención, no se deben combinar selectivamente los intermedios y los agentes de formación de vidrio sin un modificador para reducir la temperatura de fusión del material de combinación. Es decir, una combinación selectiva de intermedio-agente de formación de vidrio no daría lugar a ningún beneficio significativo con respecto al estrechamiento del intervalo de temperatura de fusión de los componentes de la masa y no exhibiría la viscosidad deseada en el intervalo de temperaturas de la presente invención. Tampoco tendría lugar las reacciones beneficiosas en estado sólido en lugar de la fusión. En lugar de ello, el material de combinación requiere un tiempo de residencia más largo para la fusión y la homogeneización con

la masa fundida residente, lo cual disminuye la eficiencia global de fusión.

Como se ha comentado anteriormente, existen tres formas preferidas en las cuales se puede estabilizar cada material de combinación antes de la mezcla con otros materiales de combinación y cualesquiera partes restantes de la masa (por ejemplo, residuos de vidrio roto o porcentajes en peso previamente no combinados de los agentes de formación de vidrio, modificadores o, si se incluyen, intermedios). La presente invención proporciona un método para dosificar selectivamente los componentes de la masa de materias primas, en el que el primer material de combinación y el segundo material de combinación comprenden formas iguales o diferentes.

Por ejemplo, de acuerdo con un aspecto de la primera realización de la presente invención, la primera combinación comprende una pluralidad de miembros de reacción discretos y el segundo material de combinación comprende una pluralidad de miembros de reacción discretos. De este modo, en este caso, cada uno de los materiales de combinación primero y segundo se pre-mezclan selectivamente y se someten a formación de microgránulos para formar una materia prima sometida a formación de microgránulos antes de la mezcla de unos con otros y el resto de componentes de la masa y se añaden al dispositivo de fusión. Adicionalmente, de acuerdo con otro aspecto de la primera realización de la presente invención, el primer material de combinación comprende una pluralidad de miembros de reacción discretos y el segundo material de combinación comprende un material sometido a pre-reacción. Además, de acuerdo con otro aspecto de la primera realización de la presente invención, el primer material de combinación comprende una pluralidad de miembros de reacción discretos y el segundo material de combinación comprende una frita.

La presente invención también proporciona que el primer material de combinación comprende un material sometido a pre-reacción y que el segundo material de combinación comprende una pluralidad de miembros de reacción discretos. Alternativamente, la presente invención proporciona que el primer material de combinación comprende una material sometido a pre-reacción y el segundo material de combinación comprende un material sometido a pre-reacción. De este modo, en este caso, cada uno de los materiales de combinación primero y segundo se pre-mezclan selectivamente, se someten a pre-reacción y se muelen para formar un material de materia prima en forma de partículas antes de la mezcla de uno con otro y el resto de componentes de la masa y antes de la adición al dispositivo de fusión. Además, la presente invención proporciona que el primer material de combinación comprende un material sometido a pre-reacción, y el segundo material de combinación comprende una frita.

Además, de acuerdo con otro aspecto de la primera realización de la presente invención, el primer material de combinación comprende una frita y el segundo material de combinación comprende una pluralidad de miembros de reacción discretos. Alternativamente, la presente invención proporciona que el primer material de combinación comprende una frita y el segundo material de combinación comprende un material sometido a pre-reacción. Además, de acuerdo con otro aspecto de la primera realización de la presente invención, al primera material de combinación comprende una frita y el segundo material de combinación comprende una frita. De este modo, en este caso, cada uno de los materiales de combinación primero y segundo se pre-mezclan selectivamente y se pre-funden e inactivan para formar un material de materia prima de frita antes de la mezcla de unos con otros y los componentes de la masa restantes y antes de la adición al dispositivo de fusión.

La dosificación selectiva de las materias primas en la mezclas (es decir, el primer material de combinación de la primera realización) que forma "puntos finales" de viscosidad elevada, para controlar la secuencia de fusión y por consiguiente la viscosidad de la(s) fase(s) fundida(s), en lugar de mezcla simplemente todos los componentes de la masa juntos antes de la carga, se controlan los mecanismos de reacción dentro del dispositivo de fusión, en lugar de permitir que el proceso de fusión dicte la composición de la masa fundida en varias etapas. Es decir, si todos los componentes de la masa poseyeran puntos de fusión dentro de un intervalo estrecho de temperatura, se podría lograr una fusión más uniforme, la segregación sería limitada (independientemente de la magnitud), y se reduciría sustancialmente el tiempo necesaria para la homogeneización. Además, si se elimina la pérdida de mezcla, se acortan las distancias de difusión y se reduce drásticamente el tiempo libre de masa.

La dosificación selectiva de las materias primas en una mezcla (es decir, el segundo material de combinación de la primera realización) que sea capaz de formar un compuesto intermedio que reacciona según una serie de reacciones en estado sólido con la masa fundida de vidrio y los otros componentes de la masa de vidrio en lugar de la fusión, incluso a temperaturas que se aproximan a la temperatura de fusión de vidrio residente, evita la formación de compuestos eutécticos de baja viscosidad que pueden aumentar la tendencia a la segregación de la masa. Además, debido a que el compuesto intermedio no se funde por sí mismo, las consideraciones sobre viscosidad anteriormente mencionadas se vuelven cuestionables a la vista de las reacciones en estado sólido que, por el contrario, dan lugar a una masa fundida que tiene una composición deseada con una eficiencia de fusión mejorada, por ejemplo, por medio de la reducción de la tendencia a las complicaciones de segregación que reducen la eficiencia de fusión.

La técnicas de dosificación selectiva de acuerdo con la presente invención modifican la secuencia de reacción durante el proceso de fusión para crear productos de reacción intermedios que, posteriormente, son más susceptibles de reacción unos con otros, mejorar la eficiencia de fusión, y de este modo reducir significativamente las necesidades energéticas totales y el tiempo que se requiere para forma una masa fundida homogénea. También

se puede reducir la tendencia a la segregación a gran escala (es decir, se puede eliminar sustancialmente), proporcionando de este modo distancias de difusión más cortas. Esto, a su vez, elimina la necesidad de mezcla mecánica aguas abajo de la masa fundida, tal como agitación mecánica, u otras implementaciones físicas para mejorar la eficiencia de fusión, por ejemplo, borboteadores diseñados para aumentar la capacidad térmica de la masa fundida. El tiempo necesario para una homogeneización y fusión suficientes se reduce sustancialmente, y se puede reducir también el número de veces de afinado. En lugar de reducir el tiempo de residencia, no obstante, también es posible permitir un tiempo de afinado adicional en la actual configuración de horno, es decir, si se mantiene el tiempo de residencia total.

El control de los mecanismos de reacción de los componentes de la masa para mejorar la eficiencia de fusión reduce el tiempo de residencia del material en el tanque de vidrio y reduce también el tiempo libre de masa. Esto, a su vez, reduce la cantidad de energía necesaria por unidad de vidrio durante la producción. Por ejemplo, si se pudiera reducir el tiempo de residencia del material en el tanque en un 10 % a un 20 %, una planta hipotética de vidrio flotado podría reducir el uso anual de gas natural en 57 a 114 millones de pies cúbicos (de 1,61 a 3,23 millones de metros cúbicos) (para el más eficiente de 4,7 millones de BTU por tonelada), asumiendo que un 83 % de la energía total se usa para la fusión. A escala nacional de toda la fabricación de vidrio, una reducción de un 10 % del tiempo de residencia tendría como resultado ahorros de 20 billones de BTU o 16.000 millones de pies cúbicos de gas natural (453,07 millones de metros cúbicos) (asumiendo 250 billones de BTU, un uso de gas natural de 80 % y 1×10^3 BTU por pie cúbico (0,028 metros cúbicos) de gas natural).

Los óxidos de azufre son un producto de descomposición de torta de sal (sulfato de sodio) que se añade a la masa en forma de agente de afinado. La mejor eficiencia de fusión atribuida a la presente invención reduce la necesidad de agentes de afinado tales como torta de sal (Na_2SO_4) y de este modo, reduce directamente las emisiones de SO_x . La reducción de estas y otras emisiones nocivas reduce la necesidad y los costes de cumplimiento de la normativa (por ejemplo, la implementación de medidas y/o fines de fallo en el cumplimiento de la normativa) con normas de emisión ambiental.

De acuerdo con una segunda realización de la presente invención, se proporciona un método para controlar los mecanismos de reacción de componentes de la masa de vidrio añadidos a una masa fundida de vidrio que reside en un dispositivo de fusión de vidrio. La masa fundida de vidrio tiene una viscosidad de fusión η_m a una temperatura de fusión T_m residente, medida en una escala de temperatura absoluta (es decir, Kelvin). El método incluye las etapas de proporcionar una pluralidad de componentes de la masa de materias primas en cantidades de acuerdo con una fórmula de masa, en la que la pluralidad de los componentes de la masa de materias primas incluye al menos un material de agente de formación de vidrio y al menos uno de un material modificador. El método también incluye las etapas de combinación selectiva de una primera parte de la pluralidad de componentes de la masa de materias primas para proporcionar un primer material de combinación que tiene una temperatura de fusión que está dentro del intervalo de un 60 a un 90 % de la temperatura T_m de la masa fundida residente y una viscosidad a la temperatura de fusión que es mayor o igual que la viscosidad de la masa fundida $\eta_m/100$, y mezclar el primer material de combinación y cualquier parte restante de la pluralidad de componentes de la masa de materias primas para formar una mezcla de masa. Posteriormente, se introduce la mezcla en el interior del dispositivo de fusión de vidrio.

De acuerdo con esta segunda realización de la presente invención, el método además incluye la etapa de combinar selectivamente una segunda parte de la pluralidad de componentes de la masa de materias primas para proporcionar un segundo material de combinación que tiene una temperatura de fusión que está dentro del intervalo de un 60 a un 90 % de la temperatura de fusión T_m residente y una viscosidad a la temperatura de fusión que es mayor o igual que la viscosidad de masa fundida $\eta_m/100$. El segundo material de combinación se mezcla con el primer material de combinación y cualquier parte restante de la pluralidad de componentes de la masa de materias primas para formar una mezcla de masa, que posteriormente se introduce en el dispositivo de fusión de vidrio.

Debería apreciarse que esta realización de la presente invención va principalmente destinada a combinar selectivamente los componentes de la masa de materias primas para estrechar el intervalo de puntos de fusión de la masa añadido y para controlar la viscosidad de la masa añadida durante la fusión con el fin de mejorar la eficiencia de fusión y evitar la segregación de la masa, como se ha descrito anteriormente con respecto a la primera realización.

Diferentes combinaciones de componentes de la masa de materias primas para formar los materiales de combinación primero y segundo de acuerdo con una segunda realización de la presente invención son similares a los descritos anteriormente con respecto a la primera realización, y por tanto se omite su descripción redundante adicional. De igual manera, las formas en las cuales se pueden estabilizar los materiales de combinación primero y segundo de acuerdo con la segunda realización de la presente invención, antes de la mezcla de unos con otros y con cualesquiera componentes de la masa restantes, son similares a las descritas anteriormente con respecto a la primera realización, y por tanto se omite su descripción redundante adicional.

De acuerdo con una tercera realización de la presente invención, se proporciona un método para controlar los mecanismos de reacción de los componentes de la masa de vidrio añadidos a la masa fundida de vidrio que reside

en un dispositivo de fusión de vidrio. La masa fundida de vidrio tiene una viscosidad de fusión η_m a una temperatura de fusión T_m residente, medida sobre la escala de temperatura absoluta (es decir, Kelvin). El método incluye las etapas de proporcionar una pluralidad de componentes de la masa de materias primas en cantidades de acuerdo con una fórmula de masa, en la que la pluralidad de componentes de la masa de materias primas incluye al menos uno de material de agente de formación de vidrio y al menos uno de material modificador. El método también incluye las etapas de combinar selectivamente una primera parte de la pluralidad de componentes de la masa de materias primas para proporcionar un primer material de combinación que tiene una temperatura de reacción dentro del intervalo de un 60 a un 100 % de la temperatura de fusión residente, de manera que el primer material de combinación sea capaz de formar un compuesto intermedio por medio de una reacción en estado sólido antes de reaccionar con la masa fundida de vidrio y mezclar el primer material de combinación y la parte restante de la pluralidad de componentes de la masa de materias primas para formar una mezcla de masa. Posteriormente, se introduce la mezcla de masa en el interior de un dispositivo de vidrio.

De acuerdo con esta tercera realización de la presente invención, el método además incluye una etapa de combinar selectivamente una segunda parte de la pluralidad de componentes de la masa de materias primas para proporcionar un segundo material de combinación que tiene una temperatura de reacción dentro de un intervalo de un 60 a un 100 % de la temperatura de fusión residente, de manera que el segundo material de combinación sea capaz de formar un compuesto intermedio por medio de una reacción en estado sólido antes de reaccionar con la masa fundida de vidrio. El segundo material de combinación se mezcla con el primer material de combinación y cualquier parte restante de la pluralidad de componentes de la masa de materias primas para formar una mezcla de masa, que posteriormente se introduce en el interior del dispositivo de fusión de vidrio.

Debería apreciarse que esta tercera realización de la presente invención va destinada principalmente a combinar selectivamente una parte de la masa de materias primas para dar lugar a un material de combinación que sea capaz de formar un compuesto intermedio por medio de reacción en estado sólido con la masa fundida de vidrio, dentro de un determinado intervalo de temperatura de la temperatura de fusión residente para mejorar la eficiencia energética y evitar la segregación de la masa, como se ha descrito anteriormente con respecto al segundo material de combinación de la primera realización.

Combinaciones diferentes de los componentes de la masa de materias primas para formar los materiales de combinación primero y segundo de acuerdo con la tercera realización de la presente invención son similares a las descritas anteriormente con respecto a la primera realización, y por tanto se omite su descripción redundante adicional. De igual manera, las diferentes formas en las cuales se pueden estabilizar los materiales de combinación primero y segundo de acuerdo con la tercera realización de la presente invención, antes de la mezcla de unos con otros y con cualesquiera componentes de la masa restantes, son similares a las descritas anteriormente con respecto a la primera realización, y por tanto se omite su descripción redundante adicional.

Breve descripción de los dibujos

Para una mejor comprensión de la naturaleza y objetivos de la presente invención, se debe hacer referencia a los siguientes dibujos, en los cuales:

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra técnicas convencionales de dosificación de vidrio;

La Figura 2 es una ilustración esquemática de los mecanismos convencionales de reacción de masa para una composición de vidrio flotado comercial típica;

La Figura 3 es un diagrama esquemático que ilustra un proceso convencional de reacción de masa;

La Figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra una primera realización del método de dosificación selectiva de vidrio de acuerdo con la presente invención;

La Figura 5 es un diagrama de flujo que ilustra una segunda realización del método de dosificación selectiva de vidrio de acuerdo con la presente invención;

La Figura 6 es un diagrama de flujo que ilustra una tercera realización del método de dosificación selectiva de vidrio de acuerdo con la presente invención;

La Figura 7 es un diagrama de fase ternario de un sub-sistema de masa de vidrio selectivamente combinado de acuerdo con el ejemplo basado en una composición comercial de vidrio flotado; y

La Figura 8 es un diagrama de flujo que ilustra el método de dosificación selectiva de acuerdo con el ejemplo.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención, se lleva a cabo la mezcla selectiva de combinaciones particulares de materias primas de masa de acuerdo con la fórmula de masa total (en lo sucesivo denominado también "dosificación selectiva"), en lugar de la mezcla completa de toda la composición de masa antes de la introducción en el dispositivo de fusión de vidrio (por ejemplo, el tanque de horno) que tiene vidrio fundido (en lo sucesivo denominado como "masa fundida") que reside en el interior del mismo. La dosificación selectiva, de este modo, proporciona productos intermedios de reacción de masa cuyas características térmicas (es decir, el punto de fusión) y las propiedades reológicas (es decir, la viscosidad) o los comportamientos de reacción a temperatura elevada mejoraron la eficiencia y reducen la incidencia de segregación de constituyentes de la masa (independientemente de la magnitud) durante

las etapas iniciales de fusión.

Como se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 4, una realización de la presente invención va destinada a estrechar el intervalo de puntos de fusión de los constituyentes de la masa por medio de la combinación selectiva de una primera parte de los componentes de la masa de manera que la combinación selectiva exhiba las propiedades reológicas deseadas (es decir, mayor viscosidad) en la fase fundida formada a lo largo del intervalo estrecho de puntos de fusión. Adicionalmente, se combina selectivamente una segunda parte de los componentes de la masa de manera que la combinación selectiva tenga un intervalo específico de temperatura de reacción en el que se forma un compuesto intermedio por medio de una reacción en estado sólido entre la combinación y la masa fundida residente.

Se puede conseguir la estabilización de la forma de la nueva combinación de los componentes de la masa selectivamente combinados de varias formas que presentan por sí mismas diversos niveles de requisitos energéticos; someter a formación de microgránulos y dosificación selectivamente para formar "miembros de reacción" pequeños que reaccionan inicialmente para formar un producto de reacción intermedio; hacer pre-reaccionar los componentes de la masa selectivos para formar un materia prima intermedia; o someter a pre-fusión los componentes de la masa selectivos como materia prima intermedia.

La Figura 4 muestra que la fórmula de masa reivindica un % en peso especificado de agente A de formación de vidrio, modificador B y modificador C. Se combinan selectivamente al menos una parte del agente A de formación de vidrio y al menos una parte del modificador B, en una base de % en peso, para formar un primer material de combinación AB que tiene una temperatura de fusión T_{AB} dentro del intervalo de un 60-90 % de la temperatura T_m de la masa fundida residente y una viscosidad $\eta_{AB} \geq$ la viscosidad de la masa fundida residente $\eta_m/100$. Preferentemente, η_{AB} está dentro del intervalo de 150 centipoise hasta 15.000 centipoise, aunque las viscosidades que superan 15.000 centipoise no se encuentran fuera del alcance de la presente invención. La viscosidad preferida η_{AB} del primer material de combinación también se puede expresar como que es al menos un 1 % de η_m . Debería apreciarse que las viscosidades de los líquidos eutécticos de baja viscosidad encontrados por vía comercial que contribuyen a la segregación de la masa (y que, de este modo, se deben evitar) son considerablemente menores de 1 % de la viscosidad de la masa fundida residente. Por ejemplo, la viscosidad del líquido eutéctico formado por medio de las reacciones entre CaCO_3 y Na_2CO_3 es de aproximadamente un 0,03 % de la viscosidad de la masa fundida residente.

Se debería apreciar también que aunque T_m se expresa preferentemente en términos de Kelvin (es decir, una escala de temperatura absoluta), T_m también se puede expresar por otras unidades para medir la temperatura, por ejemplo, grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$). Aunque se pueden comparar las diferentes escalas de temperatura entre sí usando factores de conversión comunes, para los fines de establecer la relación entre la temperatura de la masa fundida residente y los intervalos de temperatura con respecto a los cuales se produce la fusión o reacción de los componentes de la masa combinados selectivamente de acuerdo con la presente invención, se prefiere la escala de temperatura absoluta.

Similarmente, se combinan selectivamente al menos otra parte del agente A de formación de vidrio y al menos una parte del modificador C, basado en el % en peso, para formar el segundo material de combinación C que tendrá una temperatura de reacción T_{AC} dentro del intervalo de un 60-100 % de la temperatura T_m de la masa fundida residente, de manera que la homogeneización de la masa fundida y la difusión tengan lugar por medio de reacciones en estado sólido en lugar de mediante la fusión del segundo material de combinación AC. Posteriormente, se somete a formación de microgránulos cada uno de los materiales de combinación primero y segundo AC.

Es importante apreciar que la presente invención no implica la formación de microgránulos como etapa de dosificación de por sí, sino que las técnicas de dosificación por microgránulos son simplemente uno de los tres métodos usados para mantener los componentes dosificados selectivamente juntos en forma de los respectivos materiales de combinación a medida que se introducen en el interior del horno. Aunque se conoce la formación de microgránulos de masa en la técnica, las prácticas típicas de formación de microgránulos se refieren a la formación de microgránulos de la masa completa, en lugar de la formación selectiva de microgránulos de partes de la masa, con proporciones específicas de composición, con el fin de controlar las reacciones de fusión en el tanque. Las publicaciones técnicas y las prácticas industriales avalan en gran medida que se ha hecho caso omiso hasta la fecha de la formación selectiva de microgránulos de los componentes de la masa particular.

Posteriormente, se mezclan AB sometido a formación de microgránulos, AC sometido a formación de microgránulos y cualesquiera partes restantes de A, B y/o C en una tolva de mezcla, por ejemplo, y a continuación se añaden a una dispositivo de fusión. También debería apreciarse que AB y AC también se pueden hacer pre-reaccionar o se puede someter a pre-fusión. Las reacciones controladas tienen lugar en el dispositivo de fusión a temperaturas variables entre los componentes AB y AC de materias primas selectivamente combinadas y la masa fundida residente, hasta que finalmente se logre una masa fundida sustancialmente homogénea. Aunque las reacciones no controladas tradicionales todavía pueden tener lugar a nivel limitado entre las partes de los componentes de la masa A, B y C que no se combinaron selectivamente, estas reacciones se reducen proporcionalmente y no reducen significativamente la eficiencia de fusión mejorada, por ejemplo, por medio de la formación de fases de baja viscosidad dentro de la masa fundida que provoca segregación.

Como se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 5, otra realización de la presente invención va destinada a estrechar el intervalo de puntos de fusión de los constituyentes de la masa por medio de la combinación selectiva de una primera parte de los componentes de la masa de manera que la combinación selectiva exhiba las propiedades reológicas deseadas (es decir, mayor viscosidad) en la fase fundida formada durante el estrechamiento del intervalo de puntos de fusión. Adicionalmente, se combina selectivamente la segunda parte de los componentes de la masa de manera que la combinación selectiva también exhiba las propiedades reológicas deseadas (es decir, mayor viscosidad) en la fase fundida formada durante el estrechamiento del intervalo de puntos de fusión.

La Figura 5 muestra que la fórmula de masa reivindica un % en peso específico de agente D de formación de vidrio, modificador E y modificador F. Se combinan selectivamente al menos una parte del agente D de formación de vidrio y al menos una parte del modificador E, en una base de % en peso, para formar un primer material de combinación DE que tenga una temperatura de fusión T_{DE} dentro de un intervalo de un 60-90 % de la temperatura de fusión T_m residente y una viscosidad $\eta_{DE} \geq$ la viscosidad η_m de la masa fundida residente. Similarmente, se combinan selectivamente al menos otra parte del agente D de formación de vidrio y al menos una parte de un modificador F, en una base de % en peso, para formar un segundo material de combinación DF que tiene una temperatura de fusión T_{DF} dentro de un intervalo de un 60-90 % de la temperatura T_m de la masa fundida residente y una viscosidad $\eta_{DF} \geq$ la viscosidad η_m de la masa fundida residente. Se somete el primer material de combinación DE a formación de microgránulos, como se ha descrito anteriormente, y se somete el segundo material de combinación DF a pre-reacción.

La pre-reacción de los componentes de la masa selectivamente combinados implica calentar los componentes seleccionados a una temperatura próxima a la temperatura de reacción para formar un producto de reacción intermedio. Esta temperatura de reacción y el producto de reacción intermedio formado varían dependiendo de los componentes de la masa seleccionados y de las propiedades escogidas. Se enfría el producto de reacción y se muele para dar lugar a una forma particular, que posteriormente se puede procesar de forma adicional (es decir, se somete a formación de microgránulos como se ha descrito anteriormente) o se añade a la mezcla de masa en forma de partículas. El control de la distribución de tamaño de partícula, es decir, la minimización del tamaño de partícula del material intermedio en forma de partícula selectivamente combinado, mejora además la eficiencia de fusión por medio del aumento del área superficial eficaz disponible para contribuir a las reacciones de fusión, cuando se introduce en el interior del dispositivo de fusión. Es decir, debido a que el material en forma de partículas se dispersa y reacciona con mayor velocidad y homogeneidad que las materias primas tradicionales de componente de masa de grano grueso, se puede mejorar la eficiencia de fusión y se puede evitar cualquier segregación adicional cuando se combinan selectivamente las partículas de acuerdo con la presente invención.

Posteriormente, se mezclan DE sometida a formación de microgránulos, DF en forma de partículas y sometido a pre-reacción y cualesquiera partes restantes de D, E y/o F, por ejemplo, en una tolva de mezcla y se añaden al dispositivo de fusión. También debería apreciarse que DE y DF también se pueden someter a pre-fusión. Tienen lugar reacciones controladas en el dispositivo de fusión, a temperaturas variables, entre los componentes DE, DF de materias primas de masa selectivamente combinados y la masa fundida residente, hasta que se logre finalmente una masa fundida sustancialmente homogénea. Aunque todavía pueden ocurrir las reacciones no controladas tradicionales a nivel limitado entre las partes de los componentes de la masa D, E y F que no se combinan de forma selectiva, estas reacciones se reducen proporcionalmente y no contrarrestan significativamente las ventajas de una eficiencia de fusión mejorada asociada a la presente invención o contribuyen a la formación de fases de baja viscosidad dentro de la masa fundida que pueden provocar la segregación.

Un experto en la técnica debería apreciar las combinaciones y las proporciones apropiadas de cada componente de masa necesaria para obtener como resultado el producto de reacción intermedio deseado de acuerdo con la presente invención. Aunque la presente invención es aplicable a cualquier composición de masa de vidrio, en la presente memoria se describe a continuación un ejemplo específico que se refiere a una composición de vidrio flotado de silicato de cal sodada. De este modo, a la vista de la presente invención, un experto ordinario en la técnica debería comprender que se deberían combinar diversos constituyentes de la masa de vidrio para reducir la formación de fases intermedias de baja viscosidad basándose en la aplicación deseada y los requisitos de composición particulares para cualquier tipo de vidrio (por ejemplo, fibra de vidrio, vidrio para recipientes).

Como se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 6, otra realización de la presente invención va destinada a combinar selectivamente una parte de los componentes de la masa de materias primas de manera que las combinaciones selectivas tienen un intervalo de temperatura de reacción específica en el que se forma un compuesto intermedio por medio de una reacción en estado sólido entre la combinación y la masa fundida residente. La Figura 6 muestra que la fórmula de masa reivindica un % en peso específico de agente G de formación de vidrio, modificador H y modificador I. Se combinan selectivamente al menos una parte del agente G de formación de vidrio y al menos una parte del modificador H, en una base de % en peso, para formar un primer material de combinación GH que tiene una temperatura de reacción T_{GH} dentro de un intervalo de un 60-100 % la temperatura T_m de la masa fundida residente, de manera que tiene lugar la homogeneización por medio de reacciones en estado sólido en lugar de mediante fusión del segundo material de combinación GH. Similarmente, se combinan selectivamente al menos otra parte del agente G de formación de vidrio y al menos una parte del modificador I, basado en el % en peso, para formar el segundo material de combinación GI que tendrá una temperatura de reacción T_{GI} dentro del intervalo de un

60-100 % de la temperatura T_m de la masa fundida residente, de manera que tenga lugar la homogeneización de la masa fundida por medio de reacciones en estado sólido en lugar de mediante la fusión del segundo material de combinación GI. Se somete a pre-reacción el primer material de combinación GH, como se ha descrito anteriormente, y se somete a pre-fusión el segundo material de combinación GI para dar lugar a una fritada.

La pre-fusión de las combinaciones selectivas implica el calentamiento de los componentes de la masa seleccionados hasta una temperatura próxima a la temperatura de fusión del sistema, dejando tiempo para la homogeneización, y posteriormente inactivando el material de combinación fundido para formar una fritada que tiene la composición basada en la combinación seleccionada. De nuevo, un experto ordinario en la técnica apreciará las combinaciones y las proporciones adecuadas de cada componente de masa y las temperaturas de fusión requeridas que se necesitan para tener como resultado el material deseado de materia prima de fritada sometido a pre-fusión.

Posteriormente, se mezclan GH en forma de partículas y sometido a pre-reacción, GI de fritada sometido a pre-fusión y cualesquiera partes de G, H y/o I, por ejemplo, en una tolva de mezcla, y posteriormente se añaden al dispositivo de fusión. Debería apreciarse que GH y GI también se pueden someter a formación de microgránulos. Las reacciones controladas en estado sólido tienen lugar en el dispositivo de fusión a diversas temperaturas entre los componentes GH, GI de materias primas de masa selectivamente combinadas y la masa fundida residente, hasta que se obtenga finalmente una masa fundida sustancialmente homogénea. Aunque las reacciones tradicionales no controladas todavía pueden ocurrir a escala limitada entre las partes de los componentes de la masa G, H e I que no se han combinado de forma selectiva, estas reacciones se reducen proporcionalmente y no contrarrestan significativamente la eficiencia de fusión mejorada o contribuyen a la formación de fases de baja viscosidad dentro de la masa fundida que pueden provocar segregación.

Debería apreciarse que las materias primas procedentes de los componentes de la masa están seleccionadas entre óxidos, carbonatos, hidróxidos, cloruros, sulfatos, nitratos o minerales industriales mixtos tales como feldespatos o arcillas. Con el fin de reducir el potencial de emisiones nocivas de subproductos, no obstante, resulta deseable que los productos intermedios formados por medio de las combinaciones sometidas a pre-dosificación de forma selectiva no produzcan gases tales como SO_x y NO_x como resultado del proceso de fusión y afinado.

Ejemplo

El siguiente ejemplo va particularmente destinado a una composición de vidrio flotante y un escenario de fusión. La Figura 8 es un diagrama de flujo que ilustra el método de dosificación selectiva de acuerdo con el ejemplo. Se proporcionan los componentes tradicionales de la masa de Na_2CO_3 , $CaCO_3$ y SiO_2 . En lugar de mezclar simplemente todos estos componentes de materias primas juntos, no obstante, se someten a pre-dosificación de forma selectiva combinaciones específicas de estas materias primas.

Es decir, se dosifica selectivamente Na_2CO_3 con cuarzo en proporciones eutécticas del sistema Na_2O-SiO_2 para proporcionar un primer material de combinación con el fin de minimizar la posibilidad de formación de líquido de baja viscosidad evitando la reacción eutéctica de Na_2CO_3 con otras materias primas (tales como $CaCO_3$) que de manera ordinaria están ausentes en la dosificación selectiva de acuerdo con la presente invención. $CaCO_3$ se combina selectivamente y se somete a pre-reacción con cuarzo para formar un segundo material de combinación (es decir, un producto de reacción intermedio). En este caso, el segundo material de combinación es volastonita ($CaO \cdot SiO_2$), que no experimenta fusión tras la mezcla con el primer material de combinación y los restantes componentes de la masa (por ejemplo, cuarzo libre) y se introduce en el interior de la masa fundida. En lugar de ello, la volastonita interacciona con la masa fundida y los otros componentes de la masa por medio de una reacción en estado sólido.

Estos materiales de combinación primero y segundo se someten cada uno a formación de microgránulos y se mezclan con la cantidad restante de cuarzo (aproximadamente menos de un 20 % de la masa total) antes de la introducción en la masa fundida y del comienzo del proceso de fusión. Como se muestra en el diagrama de la Figura 7, se altera la secuencia de reacción durante el proceso de fusión para evitar la segregación total de los componentes de la masa, y se crean productos de reacción intermedios (por ejemplo, Na_2O-SiO_2 eutéctico y volastonita sintética). Es decir, SiO_2 y $NaO-SiO_2$ eutéctica y volastonita sintética ($CaO \cdot SiO_2$) comprenden un sub-sistema y se reduce la cantidad de cuarzo libre que no se combina selectivamente con otro material hasta menos de un 20 %. De este modo, la reducción de la cantidad de sílice añadida al horno de vidrio en forma de cuarzo, o la adición de una mayoría de cuarzo que se mezcla de forma homogénea con unas especies más reactivas, mejora la eficiencia de fusión y también reduce la tendencia del problema de segregación anteriormente descrito.

Es decir, el punto de fusión de $NaO-SiO_2$ eutéctica es 785 °C (1058 K), que está dentro de un intervalo de un 60-90 % de la temperatura total de la masa fundida residente (del orden de 1400 °C; 1673 K). La viscosidad de $NaO-SiO_2$ eutéctica es del orden del 1000 mPa·s (1000 centipoise), que es aproximadamente un 7 % de la viscosidad de la masa fundida residente. Debido a que volastonita tiene un punto de fusión de 1550 °C, la volastonita no se funde por sí mismas, incluso a una temperatura de fusión residente del orden de 1400 °C. En lugar de ello, se homogeneiza la masa dentro de la masa fundida por medio de reacciones en estado sólido a temperaturas dentro de un 60-100 % de la temperatura de la masa fundida residente que mejora la eficiencia de fusión y evita la formación de fases líquidas de baja viscosidad que favorecen la segregación de la masa. No obstante, debería apreciarse que

las temperaturas dentro del tanque de vidrio superan la temperatura de la masa fundida residente. Por ejemplo, no resulta común que las temperaturas del tanque de vidrio varíen desde 1300 a 1500 °C para un vidrio con un punto de fusión de 1100 °C.

5 También debería apreciarse que también se podría combinar selectivamente el segundo material de combinación de acuerdo con el ejemplo y se podría someter a formación de microgránulos sin realmente someter a pre-reacción y de este modo sin formación de volastonita hasta que se alcance el intervalo de temperaturas de reacción dentro de la masa fundida. En ese instante, en lugar de fusión, tiene lugar la reacción en estado sólido que forma volastonita y a continuación tienen lugar las interacciones en estado sólido con la masa fundida, al tiempo que se reduce la
10 tendencia de líquido de baja viscosidad.

Como se ha mostrado y descrito anteriormente, debido a que los materiales de combinación (y los productos de reacción intermedios) reaccionan de manera más sencilla en sub-sistemas especificados que los componentes de la masa de materia prima tradicional en un sistema tradicional, se reducen significativamente las necesidades energéticas totales y el tiempo necesario para formar un masa fundida homogénea. Esto mantiene las distancias de difusión en valores cortos, reduce sustancialmente el tiempo necesario para la fusión y homogeneización, reduce los tiempos de afinado y puede reducir la tendencia de segregación a gran escala. Alternativamente, debido al tiempo de reacción reducido, se podría proporcionar tiempo de afinado adicional en la actual configuración de horno (asumiendo que se mantiene un tiempo de residencia constante), que elimina de manera adicional el potencial de burbujas y además mejora la homogeneidad total de la masa fundida, dando como resultado productos de vidrio de mayor calidad.

Aunque la presente invención sea útil para mejorar la eficiencia de fusión por medio de la reducción de la tendencia de las materias primas de componente de masa a la segregación dentro de la masa fundida, la metodología y las ventajas de la presente invención son igualmente aplicables a los sistemas de vidrio que no necesariamente están sujetos a problemas de segregación total. Es decir, la combinación selectiva de los componentes de la masa de acuerdo con la presente invención permite una eficiencia de fusión, una eficiencia de material y una eficiencia energética mejoradas como se ha descrito anteriormente, incluso en ausencia de segregación total.

30 Aunque se ha mostrado y descrito particularmente la presente invención con referencia al modo preferido como se ilustra en los dibujos, el experto en la técnica comprenderá que se pueden llevar a cabo diversos cambios con detalle en la presente memoria, sin que ello suponga alejarse del alcance de la invención que se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar los mecanismos de reacción de componentes de la masa de vidrio añadidos a una masa fundida de vidrio que reside en un dispositivo de fusión de vidrio, teniendo dicha masa fundida de vidrio una viscosidad de fusión η_m a una temperatura de fusión T_m residente (K), que comprende las etapas de:

proporcionar una pluralidad de componentes de la masa de materias primas en cantidades de acuerdo con una fórmula de masa, comprendiendo dicha pluralidad de componentes de la masa de materias primas al menos un material de formación de vidrio y un primer material modificador y un segundo material modificador;
combinar selectivamente una primera parte de dicha pluralidad de componentes de la masa de materias primas para proporcionar un primer material de combinación que tiene una temperatura de fusión que está dentro del intervalo de un 60 a un 90 % de dicha temperatura de fusión T_m residente y una viscosidad a dicha temperatura de fusión que es mayor o igual que dicha viscosidad de fusión $\eta_m/100$;
combinar selectivamente una segunda parte de dicha pluralidad de componentes de la masa de materias primas para proporcionar un segundo material de combinación, que reacciona para formar un compuesto intermedio en un intervalo de un 60 a un 100 % de dicha temperatura de fusión residente;
mezclar dicho primer material de combinación, dicho segundo material de combinación y cualquier parte restante de dicha pluralidad de componentes de la masa de materias primas para formar una mezcla de masa; e introducir dicha mezcla de masa en el interior del dispositivo de fusión de vidrio, en el que dicha segunda combinación está libre de dicho primer material modificador.

2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho primer material de combinación comprende una pluralidad de miembros de reacción discretos formados sometiendo dicho primer material de combinación a formación de microgránulos para formar una pluralidad de miembros de reacción discretos antes de dicha etapa de mezcla, presentando cada uno de dichos miembros de reacción una composición basada en dicho primer material de combinación.

3. El método de la reivindicación 1, en el que dicho segundo material de combinación comprende una pluralidad de miembros de reacción discretos formados sometiendo dicho segundo material de combinación a formación de microgránulos para formar una pluralidad de miembros de reacción discretos antes de dicha etapa de mezcla, teniendo cada uno de los citados miembros de reacción una composición basada en dicho segundo material de combinación.

4. El método de la reivindicación 1, en el que dicho primer material de combinación comprende un material sometido a pre-reacción formado haciendo pre-reaccionar dicho primer material de combinación, enfriando dicho primer material de combinación sometido a pre-reacción, y moliendo dicho primer material de combinación sometido a pre-reacción para formar una pluralidad de partículas sometidas a pre-reacción antes de dicha etapa de mezcla, teniendo dicha pluralidad de partículas sometidas a pre-reacción una composición basada en dicho primer material de combinación.

5. El método de la reivindicación 1, en el que dicho segundo material de combinación comprende un material sometido a pre-reacción formado haciendo pre-reaccionar dicho segundo material de combinación, enfriando dicho segundo material de combinación sometido a pre-reacción, y moliendo dicho segundo material de combinación sometido a pre-reacción para formar una pluralidad de partículas sometidas a pre-reacción antes de dicha etapa de mezcla, teniendo dicha pluralidad de partículas sometidas a pre-reacción una composición basada en dicho segundo material de combinación.

6. El método de la reivindicación 1, en el que dicho primer material de combinación comprende una frita formada por calentamiento de dicho primer material de combinación a una temperatura próxima a la temperatura de fusión de dicho primer material de combinación, fundir dicho primer material de combinación e inactivar dicho primer material de combinación para formar dicha frita antes de dicha etapa de mezcla, teniendo dicha frita una composición de acuerdo con dicho primer material de combinación.

7. El método de la reivindicación 1, en el que dicho segundo material de combinación comprende una frita formada por calentamiento de dicho segundo material de combinación a una temperatura próxima a la temperatura de fusión de dicho segundo material de combinación, fundir dicho segundo material de combinación e inactivar dicho segundo material de combinación para formar dicha frita antes de dicha etapa de mezcla, teniendo dicha frita una composición de acuerdo con dicho segundo material de combinación.

8. El método de la reivindicación 1, en el que dicha pluralidad de componentes de la masa de materias primas además comprende un material intermedio.

9. El método de la reivindicación 1, en el que dicho primer material de combinación comprende al menos una parte de al menos dicho material de formación de vidrio y al menos una parte de dicho al menos un material modificador.

10. El método de la reivindicación 1, en el que dicho segundo material de combinación comprende al menos una parte de al menos dicho material de formación de vidrio y al menos una parte de otro de dicho material modificador.
- 5 11. El método de la reivindicación 8, en el que dicho primer material de combinación comprende al menos una parte de dicho material intermedio y al menos una parte de al menos uno de dicho material modificador.
- 10 12. El método de la reivindicación 11, en el que dicho segundo material de combinación comprende al menos una parte de al menos dicho material de formación de vidrio y al menos una parte de al menos uno de dicho material modificador.
13. El método de la reivindicación 1, en el que dicho primer material de combinación comprende una pluralidad de miembros de reacción discretos y dicho segundo material de combinación comprende un material sometido a pre-reacción.
- 15 14. El método de la reivindicación 1, en el que dicho primer material de combinación comprende una pluralidad de miembros de reacción discretos y dicho segundo material de combinación comprende una frita.
- 20 15. El método de la reivindicación 1, en el que dicho primer material de combinación comprende un material sometido a pre-reacción y dicho segundo material de combinación comprende un material sometido a pre-reacción.
16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho primer modificador es carbonato de sodio.
- 25 17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho segundo modificador es carbonato de calcio.

FIG. 1

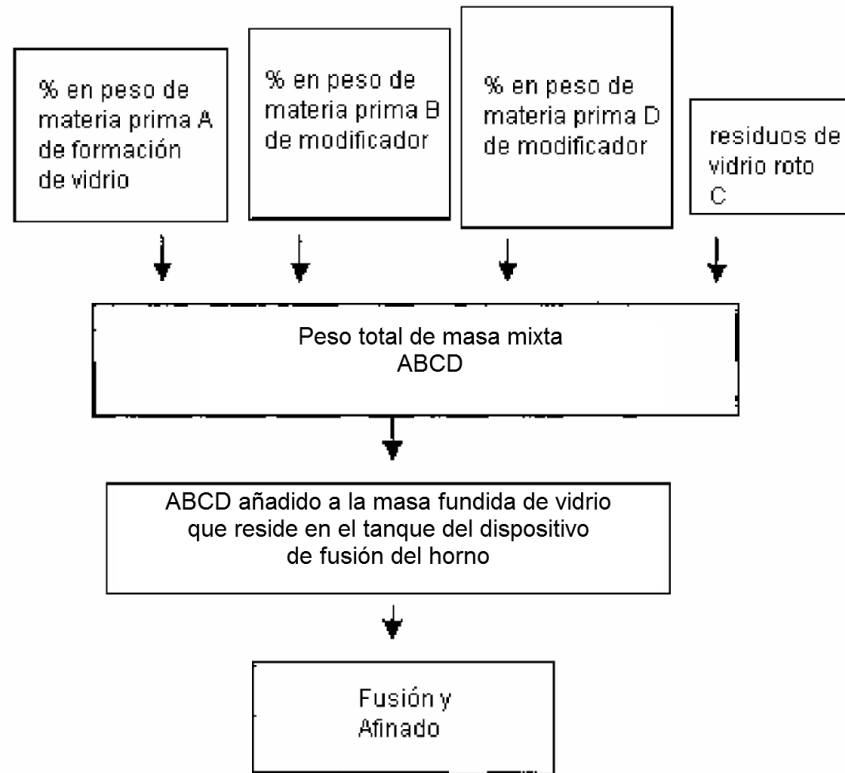
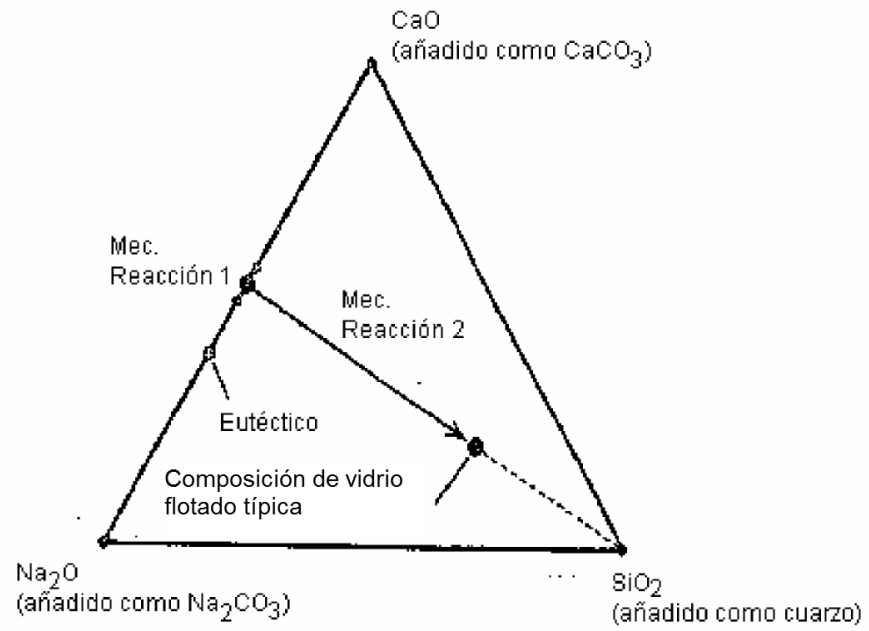


FIG. 2



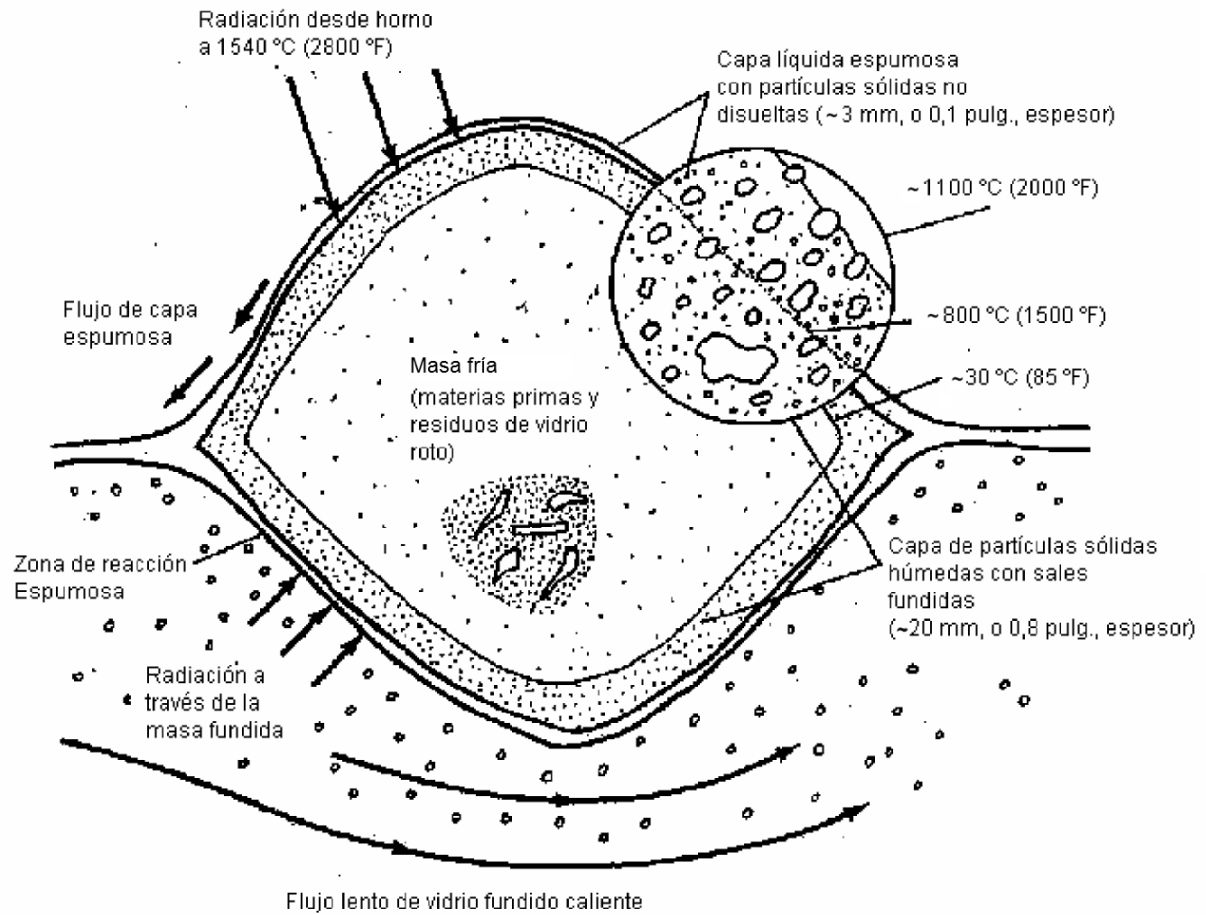


FIG. 3

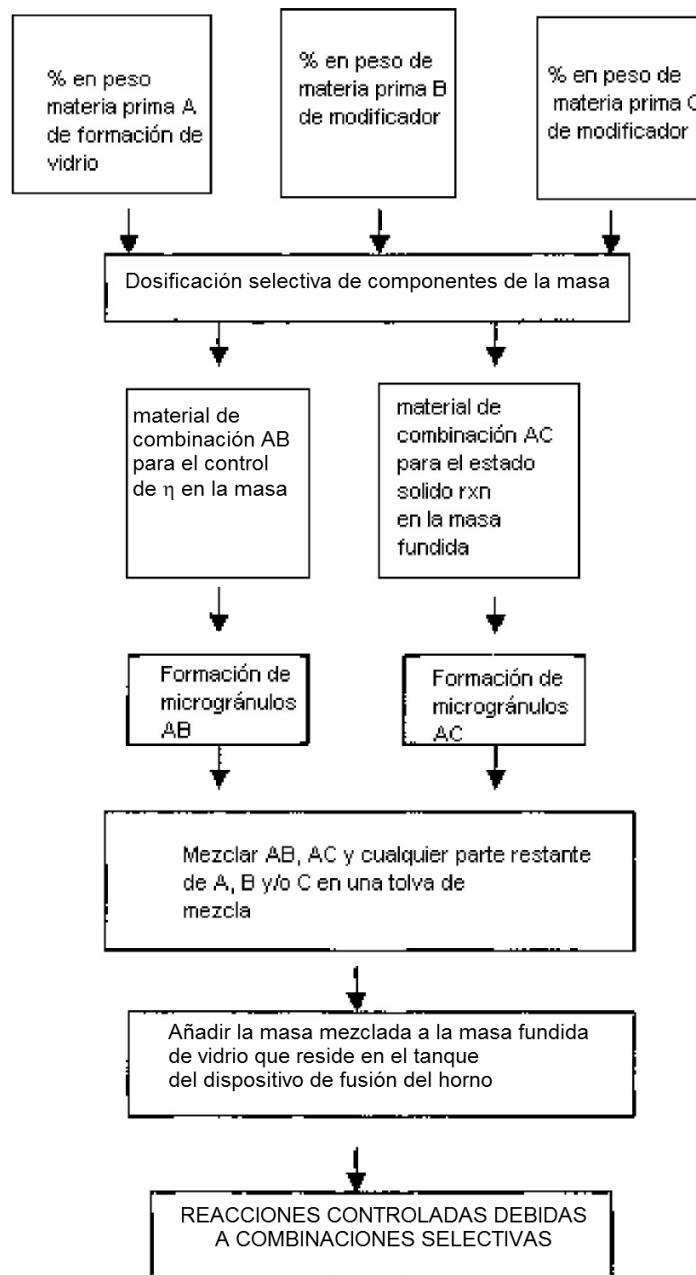
FIG. 4

FIG. 5

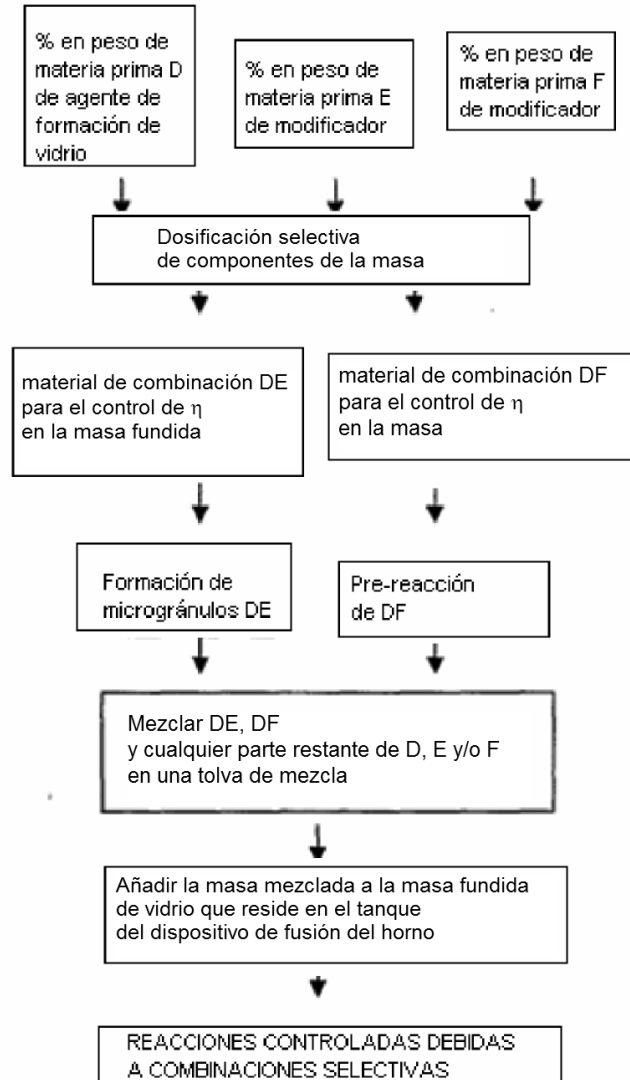


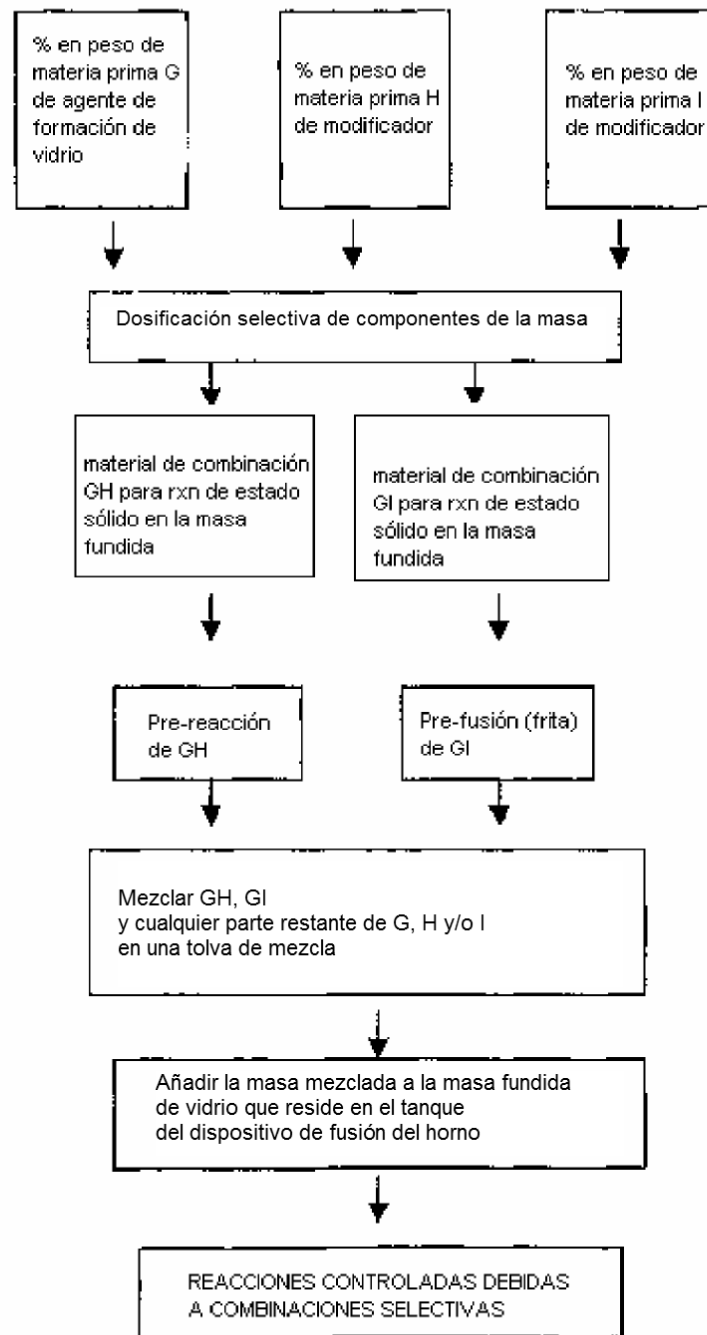
FIG. 6

FIG. 7

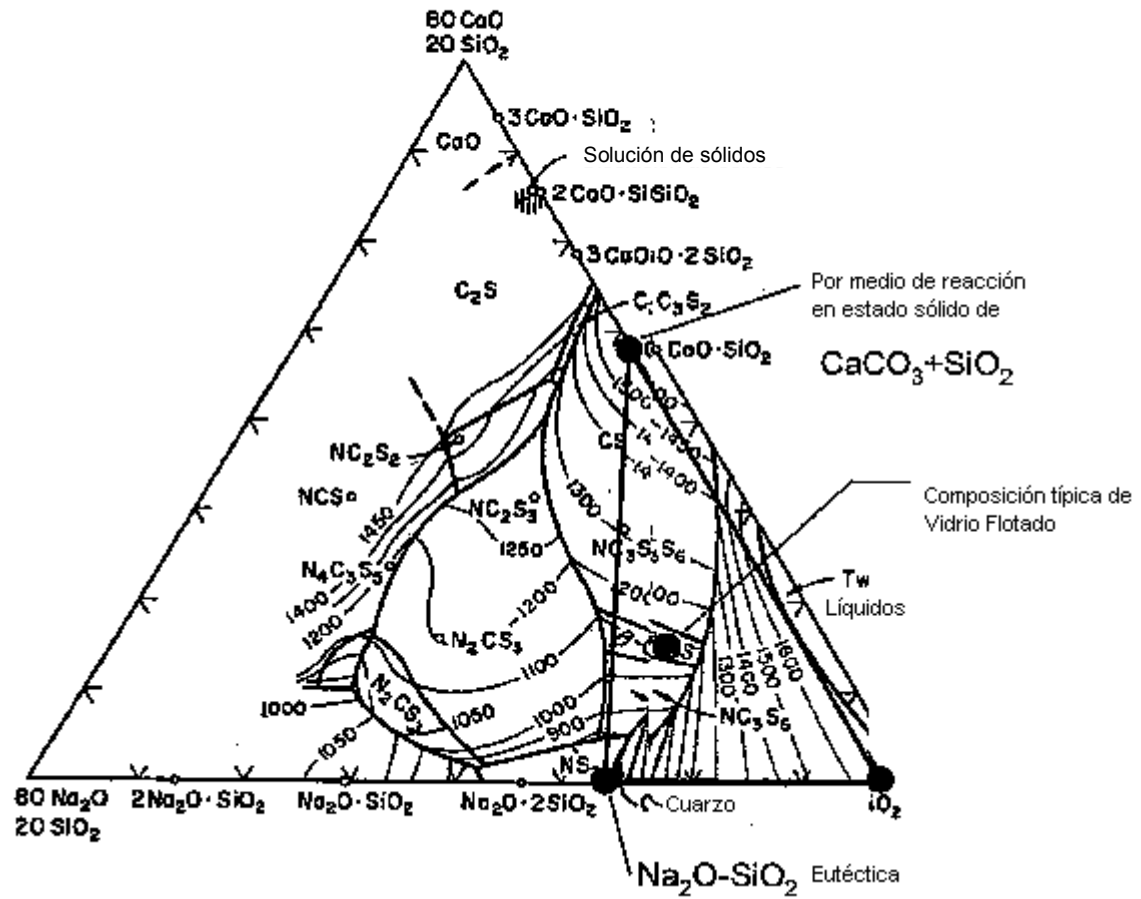


FIG. 8