(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 577 527**

(51) Int. CI.:

C03B 5/173 (2006.01)
C03B 5/193 (2006.01)
C03B 5/235 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)
C03C 4/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2009 E 09756894 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2396284**

(54) Título: **Método de reducción de la relación redox de un vidrio fundido para la fabricación de vidrio ultra transparente**

(30) Prioridad:

21.11.2008 US 275264

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2016

(73) Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

(72) Inventor/es:

SHELESTAK, LARRY J. y
SCHWENNINGER, RONALD L.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Método de reducción de la relación redox de un vidrio fundido para la fabricación de vidrio ultra transparente

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

Esta invención se refiere a un método de reducción de la relación redox (FeO/Fe_2O_3) de un vidrio fundido, y más particularmente, a un método de introducción de oxígeno en un vidrio fundido que tiene un contenido bajo de hierro para oxidar el hierro en el estado ferroso (Fe^{++}) para reducir la relación redox.

2. Explicación de la tecnología actualmente disponible

Los colectores solares y espejos solares usan energía solar para calentar un fluido, por ejemplo como se divulga en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.224.927 y 5.253.105, o para convertir energía solar en energía eléctrica. En general, los colectores solares tienen una placa de cubierta para pasar la energía solar, reducir la pérdida de calor debido a la convección y proteger las células fotovoltaicas de la energía eléctrica que generan los colectores solares, y los espejos solares tienen un sustrato de vidrio para pasar la energía solar a un revestimiento reflectante y reflejar la energía solar de vuelta a través del sustrato de vidrio para dirigir la energía solar a un área designada. Son de particular interés en la siguiente explicación las placas de cubierta de vidrio y los sustratos de vidrio.

Como apreciarán los expertos en la materia, las placas de cubierta de vidrio usadas para las placas de cubierta fotovoltaicas, y los sustratos de vidrio usados para los espejos solares preferentemente por encima de 380 nanómetros ("nm") del espectro electromagnético tienen una alta transmisión, por ejemplo por encima del 90 % en el intervalo visible y el infrarrojo ("IR"), y una baja absorción, por ejemplo por debajo del 2 % en los intervalos visible e IR. Como apreciarán los expertos en la materia, el intervalo visible e IR particular del espectro electromagnético, y la transmisión de pico varía dependiendo del material semiconductor de la célula fotovoltaica. Por ejemplo y sin limitar la explicación, para una célula solar fotovoltaica de silicio, el intervalo de longitud de onda visible e IR preferido es 380-1200 nm, y la transmisión de pico es a aproximadamente 900 nm.

En general, en la fabricación de vidrio plano, se funden materiales del lote de vidrio; el vidrio fundido se afina y homogeniza, y el vidrio fundido afinado homogeneizado se forma en una cinta plana de vidrio, disminuyendo de forma controlada la temperatura del vidrio fundido mientras flota en un baño de metal fundido. Durante el afinamiento del vidrio fundido, se retiran las burbujas de gas del vidrio fundido mediante adiciones de ingredientes a los materiales del lote, y/o desplazando gases, por ejemplo monóxido de carbono y oxígeno a través del vidrio fundido, por ejemplo véanse las Patentes de Estados Unidos 2.330.324 y 6.871.514. Los materiales del lote para la fabricación de vidrios que tienen alta transmisión, y baja absorción, en el intervalo visible y el IR del espectro electromagnético no tienen adiciones de colorantes. Como apreciarán los expertos en la materia, las adiciones de colorantes a los materiales del lote se han usado para, entre otras cosas, reducir la transmisión e incrementar la absorción en el intervalo visible e IR del vidrio formado posteriormente. Los vidrios que tienen alta transmisión visible e IR normalmente se refieren como vidrios bajos en hierro. Las Patentes de Estados Unidos n.º 5.030.593; 5.030.594 y 6.962.887 divulgan la fabricación de vidrios bajos en hierro que son casi incoloros procesando materias primas de lotes de vidrio que tienen un contenido muy bajo de hierro total expresado como Fe_2O_3, por ejemplo menos del 0,020 % en peso (de aquí en adelante también referido como "por ciento en peso" o "porcentaje en peso"). Los contenidos de hierro de menos del 0,020 % en peso (200 partes por millón (de aquí en adelante también referido como "ppm")) en los materiales del lote se refieren como trazas de hierro debido a que el hierro no se añade al material del lote pero está presente como una impureza en los ingredientes del material del lote.

A pesar de que el contenido de hierro es bajo en los vidrios bajos en hierro, también se prefiere reducir el porcentaje en peso del ion ferroso (Fe^{++}) en el vidrio para maximizar la transmisión, y minimizar la absorción del vidrio en el intervalo visible e IR del espectro electromagnético. Como apreciarán los expertos en la materia, el hierro en el estado férrico es un colorante menos potente que el hierro en el estado ferroso y desplaza el espectro de transmitancia del vidrio hacia el amarillo y lejos del efecto azul verdoso del hierro ferroso en el vidrio. Expresado de otra manera, aumentando el hierro en el estado férrico mientras se disminuye el hierro en el estado ferroso, aumenta la transmisión, y disminuye la absorción del vidrio en el intervalo visible y el IR. Una técnica para reducir el porcentaje en peso del hierro ferroso en el vidrio es incluir óxido de cerio en los materiales del lote de vidrio debido a que el óxido de cerio en el vidrio "decolora" el vidrio. Más particularmente, el óxido de cerio no es un colorante en el vidrio, pero es un agente oxidante poderoso en el vidrio, y su función en el vidrio decolorado es oxidar el hierro en el estado ferroso (Fe^{++}) a hierro en el estado férrico (Fe^{+++}). Aunque el óxido de cerio es útil para decolorar las trazas de hierro ferroso restantes, el uso de óxido de cerio tiene limitaciones, por ejemplo pero sin limitar la explicación, cuando el vidrio se va a usar como placas de cubierta para colectores solares de generación de energía eléctrica y como sustratos de vidrio para espejos solares. Más particularmente, la exposición de la placa de cubierta de vidrio bajo en hierro que tiene óxido de cerio al sol tiene un efecto de solarización en el vidrio, que resulta de la foto-oxidación de Ce^{+++} a Ce^{++++} y la foto-reducción de Fe^{+++} a Fe^{++}. Como apreciarán los expertos en la materia, el efecto de solarización del cerio y la foto-reducción de Fe^{+++} a Fe^{++} reduce la transmisión, y aumenta la absorción, del

vidrio en el intervalo visible y el IR del espectro electromagnético, lo que reduce la generación de energía de las células solares.

Como puede apreciarse ahora, sería ventajoso proporcionar un vidrio bajo en hierro que tenga niveles bajos de hierro en el estado ferroso (Fe^{++}) y no tenga la limitación de la foto-reducción de hierro en el estado férrico (Fe^{+++}) a hierro en el estado ferroso (Fe^{++}).

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a métodos de reducción de la relación redox de vidrio de sosa-cal-sílice para placas de cubierta para colectores solares de generación eléctrica y sustratos de vidrio para espejos solares de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 8, comprendiendo el vidrio de sosa-cal-sílice:

SiO_2	65-75 por ciento en peso
Na_2O	10-20 por ciento en peso
CaO	5-15 por ciento en peso
MgO	>0-5 por ciento en peso
SO_3	0,12-0,2 por ciento en peso
Hiero total como Fe_2O_3	≤ 0,01 por ciento en peso
Relación redox	menos de 0,200

en el que el CeO_2 está presente como un material traza y el vidrio tiene menos del 0,0025 % en peso de CeO_2. Las propiedades espectrales del vidrio medidas a un espesor de 5,5 milímetros incluyen, entre otras cosas, una trasmisión visible mayor del 85 % medida usando el iluminante convencional "A" de la C.I.E con un observador de 2º en un intervalo de longitud de onda de 380 a 770 nanómetros; una transmitancia infrarroja solar total mayor del 87 % medida en un intervalo de longitud de onda de 775 a 2125 nanómetros, y una transmitancia de energía solar total mayor del 89 % medida en un intervalo de longitud de onda de 300 a 2500 nanómetros, en el que la transmitancia infrarroja solar total y la transmitancia de energía solar total se calculan usando datos de irradiancia solar directa de una masa de aire de 2,0 de Parry Moon y datos de irradiancia solar global de una masa de aire de 1,5 según ASTM, respectivamente, y se integran usando la regla rectangular y la regla trapezoidal, respectivamente.

De acuerdo con la reivindicación 1, la invención se refiere a un método de reducción de la relación redox de vidrio de sosa-cal-sílice, entre otras cosas, calentando un baño de vidrio fundido de sosa-cal-sílice que tiene hierro en un estado ferroso (Fe^{++}) y en un estado férrico (Fe^{+++}), en el que el baño de vidrio fundido se calienta con una mezcla encendida de un gas de combustión y un gas combustible que emanan de uno o más quemadores, en el que el flujo del gas de combustión excede la cantidad de gas de combustión requerida para encender el gas combustible de tal manera que el exceso de oxígeno del gas de combustión oxida el hierro en el estado ferroso a hierro en el estado férrico para reducir la relación redox. Opcionalmente, el gas oxígeno puede desplazarse de manera simultánea a través del baño de vidrio fundido en el que el flujo del gas oxígeno está en una dirección desde el fondo del baño de vidrio fundido a la parte superior del baño.

De acuerdo con la reivindicación 8, la invención se refiere a un método de reducción de la relación redox de vidrio de sosa-cal-sílice mediante, entre otras cosas, el calentamiento un baño de vidrio fundido de sosa-cal-sílice en una cámara de calentamiento, teniendo el baño de vidrio fundido hierro en un estado ferroso (Fe^{++}) y en un estado férrico (Fe^{+++}); desplazando los materiales del lote de vidrio en el baño de vidrio fundido contenido en la cámara de calentamiento, teniendo los materiales del lote hierro en el estado ferroso (Fe^{++}) y en el estado férrico (Fe^{+++}); fundiendo los materiales del lote de vidrio mientras flotan en la superficie del baño de vidrio fundido; desplazando el oxígeno a través del baño de vidrio fundido para oxidar el ion ferroso al ion férrico para reducir la relación redox, y formando una cinta de vidrio a partir del baño de vidrio fundido.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una sección horizontal de un horno de fusión de vidrio que puede usarse en la práctica de la invención; la Fig. 1A es la sección de fusión del horno, y la Fig. 1B es la sección de refinado y de homogenización del horno.

La Fig. 2 es una sección vertical de la sección de fusión mostrada en la Fig. 1A.

La Fig. 3 es una vista lateral de alzado parcialmente en sección transversal de un aparato de fusión y refinado del vidrio que puede usarse en la práctica de la invención.

Descripción detallada de la invención

Como se usa en el presente documento, los términos espaciales o direccionales, tales como "interior", "exterior", "izquierda", "derecha", "arriba", "abajo", "horizontal", "vertical" y similares, se relacionan con la invención como se muestra en las figuras de los dibujos. Sin embargo, ha de entenderse que la invención puede asumir diversas

orientaciones alternativas y, en consecuencia, dichos términos no han de considerarse como limitantes. Adicionalmente, todos los números que expresan dimensiones, características físicas, y así sucesivamente, usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones han de entenderse que se modifican en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones pueden variar dependiendo de la propiedad deseada y/o lo que se desee obtener mediante la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico al menos debería interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias. Además, todos los intervalos divulgados en el presente documento han de entenderse que abarcan cualquiera y todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo indicado de "1 a 10" debe considerarse que incluye cualquiera y todos los subintervalos entre e incluso el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos empezando con un valor mínimo de 1 o más y terminando con un valor máximo de 10 o menos, por ejemplo, 1 a 6,7, o 3,2 a 8,1, o 5,5 a 10.

Antes de explicar varias realizaciones no limitantes de la invención, se entiende que la invención no se limita en su aplicación a los detalles de las realizaciones particulares no limitantes mostradas y explicadas en el presente documento ya que la invención es capaz de otras realizaciones. Aún más, la terminología usada en el presente documento para explicar la invención tiene un fin descriptivo y no limitativo. Además, a menos que se indique lo contrario, en la siguiente explicación los números iguales se refieren a elementos iguales.

Cualquier referencia a las cantidades de la composición, tales como "% en peso", "por ciento en peso" o "porcentaje en peso", "partes por millón" y "ppm" se basan en el peso total de la composición de vidrio final, o el peso total de los ingredientes mezclados, por ejemplo, pero sin limitación a los materiales del lote de vidrio, sea cual sea el caso. El contenido de "hierro total" de las composiciones de vidrio divulgadas en el presente documento se expresa en términos de Fe_2O_3 de acuerdo con la práctica analítica convencional, independientemente de la forma presente en realidad. Del mismo modo, la cantidad de hierro en el estado ferroso (Fe^{++}) se informa como FeO, a pesar de que puede no estar presente en realidad en el vidrio como FeO. La proporción del hierro total en el estado ferroso se usa como medida del estado redox del vidrio y se expresa como la relación FeO/Fe_2O_3, que es el porcentaje en peso de hierro en el estado ferroso (expresado como FeO) dividido por el porcentaje en peso de hierro total (expresado como Fe_2O_3).

El intervalo visible del espectro electromagnético es 380-780 nanómetros (de aquí en adelante también referido como "nm"), y el intervalo infrarrojo (de aquí en adelante también referido como "IR") del espectro electromagnético es mayor de 780 nm y normalmente se considera que está en el intervalo de 780-10.000 nm. Como se usa en el presente documento, la "transmitancia visible" o "transmitancia luminosa" o "LTA" se mide usando el iluminante convencional "A" de la C.I.E con un observador de 2º en el intervalo de longitud de onda de 380 a 770 nanómetros. El color del vidrio, en términos de longitud de onda dominante y pureza de excitación, se mide usando el iluminante convencional "C" de la C.I.E. con un 2º observador, seguido de los procedimientos establecidos en la ASTM E308-90; la "transmitancia infrarroja solar total" o "TSIR" se mide en el intervalo de longitud de onda de 775 a 2125 nanómetros, y la "transmitancia de energía solar total" o "TSET" se mide en el intervalo de longitud de onda de 300 a 2500 nanómetros. Los datos de transmitancia TSIR se calculan usando los datos de irradiancia solar directa de una masa de aire de 2,0 de Parry Moon y se integran usando la regla rectangular, como se conoce en la técnica. Los datos de transmitancia TSET se calculan usando los datos de irradiancia solar global de una masa de aire de 1,5 según ASTM y se integran usando la regla trapezoidal, como se conoce en la técnica. Los expertos en la materia entenderán que las propiedades espectrales anteriores, por ejemplo la LTA, transmisión infrarroja, TSIR y TSET se miden en el espesor del vidrio real y pueden recalcularse a cualquier espesor. En la siguiente explicación las propiedades espectrales del vidrio se proporcionan para los vidrios que tienen un espesor convencional de 5,5 milímetros, a pesar de que el espesor real de una muestra de vidrio medida sea diferente que el espesor convencional.

Los métodos de la presente invención proporcionan un vidrio de sosa-cal-sílice que tiene una alta transmitancia de luz visible y energía infrarroja como se mide en una dirección normal (es decir, perpendicular) respecto a una superficie principal de la hoja de vidrio, y el vidrio de la invención es particularmente ideal para, pero sin limitación, su uso como placas de cubierta para colectores solares de generación eléctrica, y sustratos de vidrio para espejos solares. Por "alta transmitancia de luz visible" se entiende la medida de transmitancia de luz visible igual o mayor del 85 %, tal como igual o mayor del 87 %, tal como igual o mayor del 90 %, en 5,5 mm de espesor del vidrio. Como apreciarán los expertos en la materia, un vidrio que tiene una transmitancia de luz visible del 90 % en un espesor de 5,5 mm, tiene una transmisión de luz visible mayor del 90 % en un espesor de menos de 5,5 mm y tiene una transmisión de luz visible de menos del 90 % en un espesor mayor de 5,5 mm. Por "alta transmitancia de energía infrarroja" se entiende la medida de transmitancia de energía infrarroja igual o mayor del 85 %, tal como igual o mayor del 87 %, tal como igual o mayor del 90 %, tal como igual o mayor del 91 %, en 5,5 mm. Como apreciarán los expertos en la materia, un vidrio que tiene una transmitancia de energía infrarroja del 91 % en un espesor de 5,5 mm, tiene una transmisión de energía infrarroja mayor del 91 % en un espesor de menos de 5,5 mm y tiene una trasmisión de luz visible infrarroja de menos del 91 % en un espesor mayor de 5,5 mm para vidrios que tienen un espesor de menos de 5,5 mm.

El vidrio puede fabricarse usando un sistema refinador convencional sin vacío de vidrio flotado, por ejemplo, pero limitado al tipo mostrado en las Figs. 1 y 2, o usando un sistema refinador a vacío de vidrio flotado, por ejemplo pero sin limitación al tipo mostrado en la Fig. 3. Otros tipos de sistemas convencionales sin vacío se divulgan en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.354.866; 4.466.562 y 4.671.155, y otros tipos de sistemas refinadores a vacío de vidrio flotado se divulgan en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.792.536 y 5.030.594.

En lo referente a las Figs. 1 y 2, se muestra un horno convencional de refinado de fusión de vidrio y sin vacío, de combustión en tanque cruzado alimentado continuamente 20, que tiene un recinto formado por una base 22, techo 24, y paredes laterales 26 fabricadas de materiales refractarios. Los materiales del lote de vidrio 28 se introducen a través de la abertura de entrada 30 en una extensión 32 del horno 20 conocida como la caseta de acoplamiento de llenado de cualquier manera conveniente o normal para formar una capa flotante 34 en la superficie 36 de vidrio fundido 38. La progresión global del vidrio como se muestra en las Figs. 1A y 1B es de izquierda a derecha en las figuras, hacia el extremo de la entrada de una cámara formadora de vidrio 40 del tipo usado en la técnica para fabricar vidrio plano flotado.

Las llamas (no mostradas) para fundir los materiales del lote 28 y para calentar el vidrio fundido 38 se emiten desde los orificios del quemador 42 espaciados a lo largo de las paredes laterales 26 (véase la Fig. 2) y se dirigen en y a través de la superficie 36 del vidrio fundido 38. Tal como conocen los expertos en la materia, durante la primera mitad de un ciclo de calentamiento, las llamas se emiten desde una boquilla 43 (véase la Fig. 2) en cada uno de los orificios en un lado del tanque 20, a medida que el escape del horno se desplaza a través de los orificios en el lado opuesto del horno. Durante la segunda mitad del ciclo de calentamiento, la función de los orificios se invierte, y los orificios de escape son los orificios de combustión, y los orificios de combustión son los orificios de escape. El ciclo de combustión para los hornos del tipo mostrado en las Figs. 1 y 2 se conocen bien en la técnica y no se considera necesario una explicación adicional. Como pueden apreciar los expertos en la materia, la invención contempla el uso de una mezcla de aire y gas combustible, o una mezcla de oxígeno y gas combustible, para generar las llamas para calentar los materiales del lote y el vidrio fundido. Para una explicación del uso de oxígeno y gas combustible en el horno del tipo mostrado en la Fig. 1, puede hacerse referencia a la solicitud de patente de Estados Unidos n.º de serie 12/031.303 presentada el 14 de febrero de 2008 y titulada "Use of Photovoltaics for Waste Heat Recovery".

Los materiales del lote de vidrio 28 a medida que se desplazan aguas abajo desde la pared del extremo de la alimentación o del extremo de la caseta de acoplamiento del lote 46 se funden en la sección de fusión 48 del horno 20, y el vidrio fundido 38 se desplaza a través de la parte central 54 a la sección de refinado 56 del horno 20. En la sección de refinado 56, se retiran las burbujas en el vidrio fundido 38, y el vidrio fundido 38 se mezcla u homogeneiza a medida que el vidrio fundido pasa a través de la sección de refinado 56. El vidrio fundido 38 se libera de cualquier manera conveniente o normal de la sección de refinado 56 en un baño de metal fundido (no mostrado) contenido en la cámara de formación de vidrio 40. A medida que el vidrio fundido liberado 38 se desplaza a través de la cámara de formación de vidrio 40 en el baño de metal fundido (no mostrado), el vidrio fundido se mide y enfría. Una cinta de vidrio medida dimensionalmente estable (no mostrada) se desplaza fuera de la cámara de formación de vidrio 40 a un túnel de recocido (no mostrado). El aparato de fabricación de vidrio del tipo mostrado en las Figs. 1 y 2, y del tipo explicado anteriormente se conoce bien en la técnica y no se considera necesario una explicación adicional.

En la Fig. 3 se muestra el equipo de refinado a vacío y de fusión de vidrio alimentado continuamente 78 para fundir los materiales del lote de vidrio y refinar el vidrio fundido. Los materiales del lote 80, preferentemente en un estado en forma de polvo, se alimentan a la cavidad 82 de un recipiente de licuefacción, por ejemplo un tambor giratorio 84. Una capa 86 del material del lote 80 se retiene en las paredes interiores del recipiente 84 con ayuda del giro del tambor y que sirve como un revestimiento aislante. A medida que el material del lote 80 en la superficie del revestimiento 84 se expone al calor dentro de la cavidad 82, forma una capa licuada 88 que fluye fuera de una abertura del desagüe central 90 en la parte inferior 92 del recipiente 84 a un recipiente de disolución 94 para completar la disolución de las partículas no fundidas en el material licuado que viene desde el recipiente 84.

Una válvula 96 controla el flujo de material desde el recipiente de disolución 94 a un recipiente cilíndrico dispuesto verticalmente 98 que tiene un revestimiento interior refractario cerámico (no mostrado) envuelto en una carcasa hermética al gas, refrigerada por agua 100. Una corriente fundida 102 de vidrio refinado cae libremente desde el fondo del recipiente de refinado 98 y puede pasar a una etapa siguiente en el proceso de fabricación de vidrio como se detalla en la patente de Estados Unidos n.º 4.792.536. Para una explicación detallada sobre el funcionamiento del equipo 78 que se muestra en la Fig. 3 puede hacerse referencia a la patente de Estados Unidos n.º 4.792.536.

Normalmente, el lote de vidrio usado en el aparato de fabricación de vidrio mostrado en las Figs. 1 y 2 incluye sulfato de sodio (torta de sal) como ayuda a la fusión y refinado en las cantidades de aproximadamente 5 a 15 partes en peso por 1.000 partes en peso del material fuente de sílice (arena), con aproximadamente 10 partes en peso consideradas deseables para asegurar el refinado adecuada, es decir la retirada de burbujas del vidrio fundido. Los materiales que contienen azufre pueden añadirse de forma que el contenido de azufre retenido, por ejemplo, la cantidad media de SO_3 que queda en el volumen de vidrio resultante es de menos de o igual a 0,2 % en peso, tal como de menos de o igual a 0,15 % en peso. El contenido de "azufre" de las composiciones de vidrio divulgadas en el presente documento se expresa en términos de SO_3 de acuerdo con la práctica analítica convencional,

independientemente de la forma realmente presente.

Los materiales del lote de vidrio usados para fabricar placas de cubierta de vidrio bajas en hierro para colectores solares de generación de energía eléctrica, y para fabricar sustratos de vidrio para espejos solares, preferentemente proporcionan un vidrio que tiene una alta transmisión medida, por ejemplo mayor del 90 %, y una alta transmisión IR medida, por ejemplo mayor del 91 %. En la práctica de la invención, el hierro no se añade intencionadamente a los materiales del lote, y el hierro presente en el vidrio fundido como hierro ferroso (Fe^{++}) se oxida a hierro férrico (Fe^{+++}). Como apreciarán los expertos en la materia y como se ha explicado anteriormente, se añaden adiciones de CeO_2 a los materiales del lote de vidrio para oxidar el ion ferroso (Fe^{++}) al ion férrico (Fe^{+++}) para aumentar la transmisión visible e IR del vidrio. Se cree, sin embargo, que exponer el vidrio que tiene CeO_2 a la radiación solar da como resultado reacciones de solarización que foto-oxidan el Ce^{+++} a Ce^{++++} y foto-reducen el Fe^{+++} a Fe^{++}, que da como resultado la reducción de la transmisión visible e IR del vidrio. El CeO_2 en cantidades de menos del 0,0025 % en peso (25 ppm) en el vidrio no da como resultado niveles inaceptables de solarización, por ejemplo una reducción de menos del 0,15 % de la trasmisión visible e IR medida tras la exposición a la luz del sol durante 28 días. El CeO_2 en cantidades iguales a, o mayores del 0,0800 % en peso (800 ppm) da como resultado niveles inaceptables de solarización, por ejemplo una reducción del 1,0 % en la trasmisión visible e IR del vidrio medida tras la exposición a la luz solar durante 28 días.

En vista de lo anterior, en la práctica preferida de la invención los ingredientes que oxidan el hierro ferroso Fe^{++} al férrico Fe^{+++}, y que pueden solarizarse, por el ejemplo CeO_2, no se añaden a los materiales del lote, pero están presentes como materiales traza, de tal manera que preferentemente el vidrio tiene igual a o menos del 0,0025 % en peso (25 ppm) de CeO_2.

La Tabla 1 enumera los constituyentes principales y sus intervalos respectivos en porcentaje en peso de un vidrio flotado transparente comercial que puede usarse para fabricar placas de cubierta para colectores solares, sustratos de vidrio para espejos solares, y/o ventanas comerciales, residenciales y de aparatos.

TABLA 1

CONSTITUYENTE	% EN PESO
SiO_2	65-75
Na_2O	10-20
CaO	5-15
MgO	0-5
Al_2O	0-5
K_2O	0-5
SO_3	0-0,30
Hiero total como Fe_2O_3	mayor de 0-0,120
Relación redox	menos de 0,350

El CeO_2 está presente en el vidrio en cantidades iguales a o de menos del 0,0025 % en peso como un material traza, por ejemplo como impureza en los materiales del lote y/o en el residuo de vidrio añadido a los materiales del lote para ayudar en la fusión de los materiales del lote.

Los vidrios transparentes de sosa-cal-sílice que tienen bajas cantidades de hierro tienen una ausencia sustancial de color en la transmitancia visible. En la práctica de la invención, el hierro total expresado como Fe_2O_3, es de menos del 0,010 % en peso (100 partes por millón), y los vidrios tienen un valor redox (FeO/Fe_2O_3) de menos de 0,20, y preferentemente de menos de 0,150.

Los ejemplos de los vidrios comerciales bajos en hierro que tienen una alta trasmisión visible e IR medida están presentes en la Tabla 2 a continuación:

TABLA 2

	(A)	**(B)**
CONSTITUYENTE	% EN PESO	% EN PESO
SiO_2	65-75	65-75
Na_2O	10-20	10-20
CaO	5-15	5-15
MgO	0-5	0-5
Al_2O_3	0-5	0-5
K_2O	0-5	0-5
SO_3	0,12-0,20	0,12-0,20
Hiero total como Fe_2O_3	0,005-0,025	0,005-0,025
Relación redox	menos de 0,250	menos de 0,550
CeO_2	0,18-0,256	0,02-0,100

Los vidrios de la Tabla 2 pueden fabricarse usando el equipo mostrado en las Figs. 1-3; debe señalarse sin embargo, que si se usa el equipo mostrado en la Fig. 3, el SO_3 es preferentemente menos del 0,02 % en peso.

En la práctica de la invención, el oxígeno se introduce en el vidrio fundido para oxidar el hierro ferroso (Fe^{++}) al hierro férrico (Fe^{+++}). En una realización no limitante de la invención, el oxígeno se burbujea en el baño de vidrio fundido; en otra realización no limitante de la invención, la relación de oxígeno a gas combustible o de combustión se aumenta para oxidar el hierro en el estado ferroso (Fe^{++}) a hierro en el estado férrico (Fe^{+++}), y en otra realización más no limitante de la invención, el oxígeno se burbujea en el baño de vidrio fundido y la relación de oxígeno a gas combustible o de combustión se aumenta para oxidar el hierro en el estado ferroso (Fe^{++}) a hierro en el estado férrico (Fe^{+++}). Se proporciona el apoyo para una realización no limitante de la invención en la que el oxígeno puede usarse para oxidar el hierro en el estado ferroso a hierro en el estado férrico, y para otra realización no limitante de la invención en la que el oxígeno puede usarse para reemplazar todo o parte del CeO_2 para oxidar el hierro en el estado ferroso a hierro en el estado férrico, mediante el siguiente experimento.

Se fabricaron seis fundidos de laboratorio de vidrio bajo en hierro del tipo vendido por PPG Industries, Inc. con la marca registrada *Starphire*. Cada uno de los fundidos de laboratorio incluía 1000 gramos de residuo de vidrio *Starphire*. La composición del vidrio del residuo no se analizó; sin embargo, el vidrio *Starphire* tiene una composición de vidrio en los intervalos de los ingredientes mostrados en la columna (B) de la Tabla 2. El residuo estaba contenido en crisoles de sílice de 4 pulgadas y se fundió a una temperatura de 2.600 grados F (1.427 grados C). El gas oxígeno se introdujo en el vidrio fundido usando un tubo cerámico poroso fabricado por grabado de 1 pulgada (2,54 centímetros) de la parte inferior del extremo cerrado de un tubo de mullita en ácido fluorhídrico. Aunque no se midieron los tamaños de los agujeros, se cree que los agujeros tenían un diámetro de aproximadamente menos de 1 milímetro.

La muestra A era la muestra control y no se introdujo oxígeno en el vidrio fundido de la muestra A. El caudal de oxígeno introducido en el vidrio fundido de la muestra B era de 10 centímetros cúbicos ("CC") por minuto durante 30 minutos; en el vidrio fundido de la muestra C era de 20 CC por minuto durante 30 minutos; en el vidrio fundido de cada una de las muestras D y E era de 20 CC por minuto durante 60 minutos, y en el vidrio fundido de la muestra F era de 20 CC por minuto durante 120 minutos. Al concluir la introducción de oxígeno del vidrio fundido de las muestras B-F, se observó que los extremos de los tubos en el vidrio fundido de la muestras C y D se rompieron. Se cree que los tubos se rompieron como resultado del choque térmico. El vidrio fundido de cada uno de los crisoles de las muestras A-F se enfrió, y el vidrio se analizó para determinar la relación redox de la muestra A (la muestra control) y la relación redox de las muestras B-F (las "muestras de ensayo"). El FeO, Fe_2O_3 y FeO/Fe_2O_3 (la relación redox) de las muestras A-F se muestran en la Tabla 3 a continuación.

TABLA 3

COMPONENTE	**MUESTRA**					
	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
FeO	0,0044	0,0038	0,0022	0,0043	0,0002	0,0000
Fe_2O_3	0,0154	0,0162	0,0172	0,0179	0,0172	0,0176
FeO/Fe_2O_3	0,286	0,235	0,128	0,240	0,012	0,000

Cada una las muestras B-F tenía un valor redox menor que el valor redox de la muestra A indicando que se oxidó más hierro ferroso en las muestras B-F que en la muestra A. Basada en la cantidad de oxígeno añadido al vidrio fundido para la muestra F y la muestra C, la eficacia para la Reacción 1 de abajo varió de 0,16 a 0,35 %. La eficacia se determinó calculando la cantidad de oxígeno que reaccionó con el hierro ferroso dividido por la cantidad total de oxígeno introducido en el vidrio fundido durante el experimento de laboratorio a través del tubo cerámico poroso.

Reacción 1 $\quad 4FeO + O_2 \leftrightarrow 2Fe_2O_3$

Como apreciarán los expertos en la materia, el experimento de laboratorio anterior demuestra claramente que desplazando el oxígeno a través del vidrio fundido se oxida el hierro ferroso al hierro férrico y disminuye la relación redox.

En la práctica de una realización no limitada de la invención, los ingredientes del lote de vidrio seleccionados para la fabricación de vidrios bajos en hierro no tienen adiciones de hierro, y cualquier hierro presente en los materiales del lote está presente como materiales traza. El contenido en hierro generalmente referido como cantidades traza de hierro son cantidades de hierro de menos del 0,01 % en peso. Para los fines de la presente invención, los materiales del lote se seleccionaron para tener un contenido en hierro para proporcionar el vidrio con un hierro total expresado como Fe_2O_3 de menos del 0,01 % en peso (100 ppm). Como apreciarán los expertos en la materia, los materiales del lote se seleccionan por una contaminación de hierro mínima, pero sería difícil reducir el contenido en hierro total (Fe_2O_3) en los materiales del lote de vidrio para proporcionar un vidrio que tenga menos del aproximadamente 0,005 % en peso (50 ppm) sin incurrir en un gasto considerable. En una realización no limitante de la invención en explicación, la selección del lote incluye una arena baja en hierro, que puede tener un contenido en hierro de

aproximadamente 0,008 % en peso (80 ppm) analizado como Fe_2O_3. La caliza y la dolomita, materiales convencionales del lote de vidrio, se evitan debido a su típica contaminación en hierro. En lugar de ello, se prefiere usar una fuente más pura de calcio tal como aragonita, que es una forma mineral de carbonato de calcio con solo aproximadamente 0,020 % en peso (200 ppm) de Fe_2O_3. Adicionalmente se prefiere usar dolomita baja en hierro, que tiene un contenido de hierro (Fe_2O_3) de menos del aproximadamente 0,020 % en peso (200 ppm). Una fuente de alúmina preferida es hidrato de aluminio, con aproximadamente 0,008 % en peso (80 ppm) de Fe_2O_3. Un ejemplo de una mezcla del lote de vidrio que puede usarse para fabricar vidrios en los intervalos del vidrio de la Tabla 1 se muestra en la Tabla 4.

TABLA 4

Constituyente de lote	Partes en peso
Arena baja en hierro	1000
Ceniza de sosa	322-347,8
Aragonita	160-281
Dolomita	0-179
Hidrato de aluminio	0-35,1
Torta de sal	0-15

Como se ha explicado anteriormente, en la práctica de la invención, el cerio no se añade a los materiales del lote, y solo está presente como material traza, es decir menos del 0,0025 % en peso (25 ppm).

Los materiales del lote para los procesos de fabricación de vidrio mostrados en las Figs. 1-3 preferentemente incluyen los ingredientes en el intervalo mostrado en la Tabla 4, excepto que el aparato de fabricación de vidrio mostrado en la Fig. 3 preferentemente se opera usando dos partes en peso de sulfato de sodio por 1000 partes en peso de la arena (el material fuente de sílice); mientras que, se prefiere operar el aparato de fabricación de vidrio de las Figs. 1 y 2 usando 7 partes en peso de sulfato de sodio por 1000 partes en peso del material fuente de sílice. Los materiales del lote de vidrio de la Tabla 4 proporcionan vidrios que tienen composiciones mostradas en la Tabla 5 a continuación.

TABLA 5

	(A)	(B)	(C)
Ingrediente	% en peso	% en peso	% en peso
SiO_2	72,65	73,26	72,85
Na_2O	13,87	15,09	14,04
CaO	10,20	11,03	9,64
MgO	2,94	0,17	3,14
SO_3	0,173	0,196	0,169
Fe_2O_3	0,0086	0,0087	0,0176
Al_2O_3	0,04	0,04	0,04
SrO	0,126	0,206	0,108

Las composiciones del vidrio de la Tabla 5 se calcularon por ordenador a partir de la fórmula del lote de la Tabla 4. Debe señalarse, sin embargo, que la composición del vidrio del quinto experimento explicado a continuación se seleccionó para que fuera similar a la composición del vidrio calculada por ordenador de la Columna (A) de la Tabla 5. El programa informático no proporciona una relación redox; sin embargo, las relaciones redox de la invención que se ha explicado anteriormente son aplicables para las composiciones del vidrio mostradas en la Tabla 5. Los vidrios enumerados en la Tabla 5 fabricados usando el aparato de fabricación de vidrio de la Fig. 3 tendrían un contenido de SO_3 de menos del 0,02 % en peso. Como puede apreciarse, la invención no se limita a las composiciones del vidrio enumeradas en la Tabla 5.

Otros ingredientes que tienen un % en peso de menos del 0,01 % en peso son los materiales traza que son impurezas encontradas en los materiales del lote y pueden incluir MnO_2, ZrO_2, CoO, Se, NiO, Cl, P_2O_5, V_2O_5, CeO_2, Cr_2O_3, Li_2O, K_2O y TiO_2.

Los siguientes experimentos se llevaron a cabo en una línea de producción de vidrio, que tenía un horno del tipo mostrado en las Figs. 1 y 2, para determinar el efecto de exposición del vidrio fundido 38 a cantidades controladas de O_2 antes de que el vidrio fundido 38 se desplazará a través de la parte central 54 del horno 20. En un experimento dos rociadores de oxígeno consistiendo cada uno en un bloque refractario cilíndrico de Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2 poroso de 2 pulgadas (5,08 centímetros ("cm")) de diámetro, 6 pulgadas (15,2 cm) de largo (nombre comercial Vision disponible en el mercado de ANH Refractories Co.) unidos al extremo de un tubo de metal recto de enfriado por agua de 1 pulgada (2,54 centímetros) de diámetro y 16 pies (4,9 metros) de largo se colocaron a 3 pies (0,9 metros) del extremo de la alimentación del lote 46 de la caldera de fusión 48 y a 4 pies (1,2 metros) de la pared izquierda del horno, y el segundo rociador se colocó a 3 pies (0,9 metros) del extremo de la alimentación del lote de la caldera de fusión y a 4 pies (1,2 metros) de la pared derecha del horno. Cada uno de los rociadores se espaciaron 42 pulgadas (1,1 metros) por encima de la superficie inferior del horno. Veinticinco (25) pies cúbicos por hora ("CFH") (708 litros por hora, l/h) de oxígeno se desplazaron a través de cada uno de los rociadores. Se observó que las de burbujas de

gas generadas por los rociadores eran de aproximadamente 1/8 pulgadas (0,32 centímetros) de diámetro a medida que emergían en la superficie del vidrio fundido.

La composición del lote tenía ingredientes para fabricar vidrio similar al vidrio enumerado en la columna B de la Tabla 5. Los ingredientes del lote añadidos inicialmente a la caldera de fusión no tenían ninguna adición de CeO_2, el único CeO_2 presente en los materiales del lote eran cantidades traza, y el CeO_2 presente en el residuo de vidrio. Durante la operación de producción del vidrio se añadió dos veces carbonato de cerio hidratado a los materiales del lote. Se tomó una primera muestra del vidrio antes de la primera adición de carbonato de cerio hidratado y se analizó; la primera muestra tenía una relación redox de 0,48. Se añadieron tres (3) libras (1,36 kg) de carbonato de cerio hidratado por 1000 libras (454 kg) de arena a los materiales del lote durante 12 horas. Cuarenta y ocho (48 horas) tras la primera adición de carbonato de cerio hidratado, se tomó una segunda muestra de vidrio y se analizó; la segunda muestra tenía una relación redox de 0,43. El CeO_2 en el vidrio aumentó de 0,04 % en peso a 0,06 % en peso. Tras un periodo de 6 días tras la primera adición, se hizo una segunda adición de carbonato de cerio hidratado. La segunda adición era de 3 libras de carbonato de cerio hidratado por 1000 libras (454 kg) de arena durante 26 horas. Cuatro (4) días después de la segunda adición, se tomó una tercera muestra de vidrio y se analizó. La tercera muestra de vidrio tenía una relación redox de 0,471; contenida en 0,0102 % en peso (102 ppm) de Fe_2O_3, y 0,04 % en peso (400 ppm) de CeO_2. El nivel normal de CeO_2 es de aproximadamente 0,07 % (700 ppm) y el nivel normal de la relación redox está en el intervalo de aproximadamente 0,48-0,50. Los resultados del primer experimento sugirieron que la introducción de gas oxígeno en el vidrio fundido a través de los rociadores refractarios porosos puede servir como sustituto para la adición de CeO_2 para oxidar el hierro ferroso al hierro férrico, y disminuir la relación redox del vidrio en aproximadamente 0,01-0,03, en un horno de vidrio comercial grande.

Se llevó a cabo un segundo experimento en una operación de producción de vidrio para fabricar vidrio transparente que tenía 0,10 % en peso de Fe_2O_3, es decir vidrio alto en hierro. En el segundo experimento, las posiciones de los rociadores en relación a las paredes del horno eran las mismas, sin embargo los rociadores se espaciaron 8 pulgadas (20 cm) desde la superficie inferior del horno. Adicionalmente, cada uno de los rociadores en el segundo experimento era un bloque refractario cilíndrico poroso de más volumen (3 pulgadas (7,6 cm) de diámetro comparado con solo 2 pulgadas (5,08 cm) de diámetro usado en el primer experimento) para aumentar la vida útil de los rociadores. El caudal de oxígeno era de 20 CFH (566 l/h) a 40 PSI (2,758 bares) a través de cada uno de los rociadores. La relación redox media del vidrio dos semanas antes de que el oxígeno se hiciese fluir a través de los rociadores era de 0,338 y el intervalo de la relación redox era de 0,005. La relación redox media con oxígeno desplazándose a través de los rociadores era de 0,336 y el intervalo de la relación redox era de 0,01. No había cambios significativos en el valor medio de la relación redox, solo un incremento en la variabilidad del valor redox. La conclusión del segundo experimento era que mientras la relación redox del vidrio se disminuyó al menos parte del tiempo mientras se usaron los rociadores de oxígeno, la relación redox del vidrio no se disminuyó de forma continua debido al mezclado no homogéneo del vidrio fundido en el horno.

En un tercer experimento, la operación de producción era fabricándose una composición de vidrio que incluía 0,05 % en peso de CeO_2. En el tercer experimento, el oxígeno se desplazó a través de burbujeadores seleccionados de una fila de 19 burbujeadores de gas individuales (tubos de metal enfriados por agua) 150 (véase la Fig. 1A) montados en la base 26 del horno 20. Los burbujeadores se extendieron hacia arriba en el vidrio fundido aproximadamente 24 pulgadas (0,61 metros) desde la superficie inferior del horno y 33 pulgadas (0,84 metros) por debajo de la superficie 36 del vidrio fundido 38. Los burbujeadores 150 se colocaron a aproximadamente 50 pies de la pared 46 del horno 20 en el área del 4º orificio 42 (véase la Fig. 2). Los burbujeadores 150 se espaciaron aproximadamente 18 pulgadas (0,46 metros) aparte y cruzaron el horno 20 de manera perpendicular a la dirección del flujo de vidrio fundido. Inicialmente el oxígeno se desplazó a través de 6 burbujeadores, y después en los siguientes tres días a través de 12 de los restantes 13 burbujeadores; un burbujeador no funcionó debido a que se obstruyó. A pesar de que la posición de los primeros seis burbujeadores no se registró, se cree que los seis burbujeadores eran los tres burbujeadores más externos en cada extremo de la fila de burbujeadores. El flujo de oxígeno era inicialmente de 5 CFH (142 l/h) a través de cada uno de los 18 burbujeadores y se aumentó tras 3 días en 5 CFH (142 l/h), y se aumentó en 5 CFH (142 l/h) nuevamente 4 días después del primer aumento. La última etapa de 5 CFH (142 l/h) se revirtió debido a que la alta velocidad del oxígeno burbujeado estaba arrastrando y dejando burbujas residuales en el vidrio fundido. Se observó que las burbujas de gas generadas por el burbujeador eran de aproximadamente 6 pulgadas (15,2 cm) en diámetro a medida que emergían en la superficie del vidrio fundido. La relación redox del vidrio antes de introducir gas oxígeno a través de los burbujeadores era de 0,45. El vidrio fabricado con oxígeno desplazándose a través de los 18 burbujeadores y después de que la última etapa de 5 CFH (142 l/h) se revirtiera tenía una relación redox de 0,41 y un Fe_2O_3 de 0,0096 % en peso. El uso del gas oxígeno en los burbujeadores disminuyó el redox del vidrio en 0,04.

Se llevó a cabo un cuarto experimento en la composición de vidrio del tercer experimento excepto que el único CeO_2 presente en los materiales del lote eran trazas de CeO_2 en el residuo de vidrio en una cantidad del 0,04 % en peso. En el cuarto experimento, los burbujeadores se elevaron a una posición de 27 pulgada (0,69 metros) del nivel del vidrio fundido y el oxígeno se desplazó a través de cada uno de los 18 burbujeadores 150 a un caudal de 12,5 CFH (354 l/h). El caudal del gas oxígeno se aumentó de 12,5 CFH (354 l/h) a 17,5 CFH (496 l/h) por burbujeador, y de 17,5 CFH (496 l/h) a 20 CFH (566 l/h) por burbujeador durante los siguientes cinco días. La velocidad de oxígeno se revirtió a 17,5 CFH (496 l/h) debido a que la alta velocidad del gas oxígeno burbujeado estaba arrastrando y dejando

burbujas residuales en el vidrio fundido. Una muestra del vidrio mientras se burbujeaba gas oxígeno a un caudal de 17,5 CFH (496 l/h) por burbujeador tenía una relación redox de 0,467, 0,0092 % en peso (92 ppm) de Fe_2O_3 y 0,033 % en peso de CeO_2 (330 ppm). Se cree que el gas oxígeno burbujeado a un caudal total de 100 CFH (2831 l/h) en 7564 pies cúbicos (214.189 l) de vidrio fundido durante 24 horas (2.400 CF (67.960 l) de oxígeno por 7564 pies cúbicos (214.188 l) de vidrio fundido) es igual a aproximadamente 0,01 % en peso de CeO_2 desde el punto de vista de provocar una disminución equivalente en la relación redox del vidrio. Se calculó la eficacia de burbujear con gas oxígeno en el horno de vidrio comercial y es de aproximadamente 0,12 %, que es similar a la observada en el experimento de laboratorio. La eficacia se determinó calculando la cantidad de oxígeno que reaccionó con el hierro ferroso dividido por la cantidad total de oxígeno introducida en el vidrio fundido durante el cuarto experimento a través de los 18 burbujeadores 150.

De los experimentos anteriores se concluyó que la relación redox del vidrio puede bajarse introduciendo gas oxígeno en el vidrio fundido como sustituto para la necesidad de añadir CeO_2 para oxidar el hierro en el estado ferroso (Fe^{++}) a hierro en el estado férrico (Fe^{+++}). El gas oxígeno puede introducirse a través de o bien un rociador que consiste en un bloque refractario poroso o burbujeadores de metal enfriados por agua. Se observó que el tamaño de las burbujas generadas por el gas oxígeno era mucho más pequeño usando el rociador que con el burbujeador enfriado por agua. Más particularmente, el tamaño de las burbujas de los rociadores era similar a las burbujas desplazadas a través del vidrio fundido en el experimento de laboratorio. En el caso cuando el vidrio se fabricara en el aparato de fabricación de vidrio mostrado en la Fig. 3, el oxígeno se burbujearía en el vidrio fundido en la cámara de disolución 94 a través de los burbujeadores 110 (mostrado solo uno en la Fig. 3) montados a través de la base 112 de la cámara de disolución 94.

Con referencia a la Fig. 2, en otra realización no limitante de la invención, el oxígeno para oxidar el hierro ferroso (Fe^{++}) a hierro férrico (Fe^{+++}) se proporciona incrementando la relación del aire de combustión, es decir gas oxígeno al gas combustible o de combustión en los orificios de combustión. La relación de combustión normal del aire de combustión al gas combustible es 10,9 como se determina por la fórmula "caudal del aire de combustión total (el aire de combustión para todos los orificios de combustión) dividido por el caudal del gas combustible (gas combustible para todos los orificios de combustión)". Como apreciarán los expertos en la materia, el caudal del aire de combustión y el gas combustible no se distribuye de manera uniforme a cada uno de los orificios de combustión; sin embargo, en la práctica de la invención el caudal total del aire de combustión y el caudal total del gas combustible es de interés. Adicionalmente, como apreciarán los expertos en la materia, el gas de combustión incluye un 21 % de oxígeno y el porcentaje restante en su mayoría de nitrógeno. Por lo tanto, la relación normal de combustión de oxígeno a gas combustible en los hornos de combustión para la combustión por aire/gas combustible es 2,29 (aire de combustión total/gas combustible total de 10,9 x 0,21 de oxígeno en el aire de combustión). En la siguiente explicación, la "relación de combustión del aire" se determina mediante la fórmula "caudal del aire de combustión total (el aire de combustión para todos los orificios de combustión) dividido por el caudal del gas combustible total (gas combustible para todos los orificios de combustión)" y normalmente es 10,9. La "relación de combustión del oxígeno" para un horno de combustión por oxígeno/gas combustible se determina mediante la fórmula "caudal del gas oxígeno total (el oxígeno para todos los orificios de combustión) dividido por el caudal del gas combustible (gas combustible para todos los orificios de combustión)" y normalmente es 2,29, y la "relación de combustión del oxígeno" para un horno de combustión por aire de combustión/gas combustible se determina mediante la fórmula "caudal del aire de combustión total multiplicado por el porcentaje de oxígeno en el aire combustión dividido por el caudal del gas combustible total (gas combustible para todos los orificios de combustión)" y normalmente es 2,29. Aumentando la relación de combustión del aire a más de 11,0, o la relación de combustión del oxígeno a 2,31 aumentando el caudal del aire de combustión total o el oxígeno de combustión total, respectivamente, se proporciona un exceso de oxígeno para oxidar el hierro ferroso (Fe^{++}) a hierro férrico (Fe^{+++}).

En un quinto experimento que se llevó a cabo en un horno de vidrio comercial fabricando vidrio bajo en hierro que tenía una composición de vidrio similar a la composición del vidrio calculada por ordenador de la Columna A en la Tabla 5. Se tomó y analizó una muestra de vidrio; el vidrio tenía una relación redox de 0,45. Durante el quinto experimento, el gas oxígeno a un caudal de 3 CFH (85 l/h) por burbujeador se desplazó a través de los 18 burbujeadores 150 localizados en el orificio 4 del horno de vidrio 20. Los materiales del lote se cambiaron usando dolomita baja en hierro para reemplazar parte de la aragonita en el lote de vidrio. La dolomita aumenta el contenido de MgO del vidrio, que aumenta la durabilidad del vidrio como se conoce en la técnica. Se cree que la adición de dolomita también ayuda a disminuir el redox del vidrio, debido a que la dolomita no contiene niveles altos de impurezas de carbono, que están presentes en la aragonita y que pueden actuar como un agente reductor para reducir el hierro férrico (Fe^{+++}) al hierro ferroso (Fe^{++}).

Se aumentó el aire de combustión en cada uno de los 7 orificios 42 en cada lado del horno 20 durante su ciclo de combustión aumentando la relación de combustión del aire de 12,3 a 13,3 en etapas de 0,1-0,4 (aumentando la relación de combustión del oxígeno de 2,58 a 2,79 en etapas de 0,02-0,084) cada una durante un periodo de cinco días. Aproximadamente 72 horas después de que la relación se aumentó, se tomó y analizó una muestra de vidrio. La relación redox de la muestra era 0,39. La composición de vidrio flotado bajo en hierro producida es similar a la composición de vidrio generada por ordenador de la Columna (A) en la Tabla 5 y contenía 0,0084 % en peso (84 ppm) de Fe_2O_3 y 0,0021 % en peso (21 ppm) de CeO_2. El vidrio tenía un LTA (valor de transmitancia visible) del 91,3 %, un valor de TSIR del 90,4 % y un valor de TSET del 90,7 % en un espesor real de aproximadamente 3,2 mm

(0,1254 pulgadas). Un valor de LTA del 91,3 % es una transmitancia del vidrio muy alta que es útil como placa de cubierta para proteger las células fotovoltaicas en colectores solares de generación de energía eléctrica y como sustrato de vidrio para espejos solares. Se concluye de este quinto experimento que la relación redox del vidrio puede bajarse en aproximadamente 0,06 aumentando la relación de combustión del aire (la relación de combustión del oxígeno).

Como apreciarán los expertos en la materia, aumentando la relación de combustión del oxígeno y haciendo funcionar el horno a temperaturas elevadas pueden aumentar las emisiones NOx. Esto puede gestionarse reduciendo la temperatura del horno y/o mediante un equipo de control de emisiones apropiado. La invención no se limita a la temperatura de funcionamiento del horno y/o por el uso de sistemas de control de emisiones.

De lo anterior puede apreciarse que aumentando la relación de combustión del aire (relación de combustión del oxígeno) se proporciona oxígeno al vidrio fundido para oxidar el hierro ferroso (Fe^{++}) a hierro férrico (Fe^{+++}). Como puede apreciarse, la invención no se limita a cualquier valor de relación particular; sin embargo, se prefiere que tenga una relación de combustión del oxígeno de 2,31 (una relación de combustión del aire de 11,0), más preferida una relación de combustión del oxígeno de 2,63 (una relación de combustión del aire de 12,5), y más preferida una relación de combustión del oxígeno de 2,71 (una relación de combustión del aire de 12,9). Adicionalmente como puede apreciarse, burbujear oxígeno a través del vidrio fundido proporciona oxígeno al vidrio fundido para oxidar el hierro ferroso (Fe^{++}) a hierro férrico (Fe^{+++}). En una realización no limitante de la invención, y como se ha explicado anteriormente, 2400 CF (67.960 l) por 24 horas de oxígeno por 7564 pies cúbicos (241.189 l) de vidrio fundido (0,32 CF por 24 horas por pie cúbico de vidrio fundido) es igual a aproximadamente 0,01 % de CeO_2 desde el punto de vista de provocar una disminución equivalente en la relación redox del vidrio. Aún más, como puede apreciarse, aumentando la relación de combustión del aire (la relación de combustión del oxígeno) mientras se burbujea oxígeno a través del vidrio fundido aumenta la cantidad de oxígeno al vidrio fundido para oxidar el hierro ferroso (Fe^{++}) a hierro férrico (Fe^{+++}) y puede usarse para evitar aumentos excesivos de la relación de combustión del aire (la relación de combustión del oxígeno) reduciendo así los problemas medioambientales.

Basado en lo anterior, los métodos de la invención proporcionan un vidrio para placas de cubierta de control solar y para espejos solares, por ejemplo un vidrio bajo en hierro que tiene los componentes en los intervalos mostrados en la Tabla 6, y las propiedades explicadas a continuación.

TABLA 6

COMPONENTE	INTERVALO
SiO_2	65-75 % en peso
Na_2O	10-20 % en peso
CaO	5-15 % en peso
MgO	mayor de 0 a 5 % en peso
CeO_2	menos de 0,0025 % en peso
SO_3	0,12-0,2 % en peso
Fe_2O_3 (hierro total)	igual a o menos de 0,01 % en peso
Relación redox	menos de 0,200, o menos de 0,150

Los vidrios de la Tabla 6 a un espesor de vidrio de 5,5 milímetros tienen un LTA igual a o mayor del 85 %, o igual a o mayor del 87 %, o igual a o mayor del 90 %; una TSIR igual a o mayor del 85 %, o igual a o mayor del 87 %, o igual a o mayor del 90 %, o igual a o mayor del 91 %, y un TSET igual a o mayor del 89 %, o igual a o mayor del 90 %, o igual a o mayor del 91 %. Las propiedades espectrales del vidrio varían al igual que la relación redox y/o el Fe_2O_3 (hierro total) varía como se ha explicado anteriormente.

Los vidrios anteriores preferentemente, pero sin limitación a la invención, se fabrican en un equipo de fabricación de vidrio similar a, pero sin limitarse al tipo mostrado en las Figs. 1 y 2. El vidrio anterior puede fabricarse en un equipo de fabricación de vidrio que tenga un refinador a vacío, por ejemplo, similar a, pero sin limitarse al tipo mostrado en la Fig. 3 reduciendo el SO_3 a menos del 0,010 % en peso como se ha explicado anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Un método de reducción de la relación redox de vidrio de sosa-cal-sílice para placas de cubierta para colectores solares de generación eléctrica y sustratos de vidrio para espejos solares, comprendiendo el vidrio de sosa-cal-sílice:

SiO_2	65-75 por ciento en peso
Na_2O	10-20 por ciento en peso
CaO	5-15 por ciento en peso
MgO	>0-5 por ciento en peso
SO_3	0,12-0,2 por ciento en peso
Hiero total como Fe_2O_3	≤ 0,01 por ciento en peso
Relación redox	menos de 0,200

en donde el CeO_2 está presente como un material traza y el vidrio tiene menos del 0,0025 por ciento en peso de CeO_2 y la propiedades espectrales del vidrio medidas en un espesor de 5,5 milímetros comprenden:

una transmisión visible de más del 85 % medida usando un iluminante convencional "A" de la C.I.E con un observador de 2º en un intervalo de longitud de onda de 380 a 770 nanómetros;
una trasmitancia infrarroja solar total de más del 87 % medida en un intervalo de longitud de onda de 775 a 2125 nanómetros, y
una transmitancia de energía solar total de más del 89 % medida en un intervalo de longitud de onda de 300 a 2500 nanómetros, en donde la transmitancia infrarroja solar total y la transmitancia de energía solar total se calculan usando datos de irradiancia solar directa de una masa de aire de 2,0 de Parry Moon y datos de irradiancia solar global de una masa de aire de 1,5 según ASTM, respectivamente, y se integran usando la regla rectangular y la regla trapezoidal, respectivamente,

que comprende:

calentar un baño de vidrio fundido de sosa-cal-sílice que tiene hierro en un estado ferroso (Fe^{++}) y en un estado férrico (Fe^{+++}), en donde el baño de vidrio fundido se calienta con una mezcla encendida de gas de combustión y gas combustible que emana de uno o más quemadores, en donde el flujo del gas de combustión supera la cantidad de gas de combustión requerida para encender el gas combustible, de manera que el exceso de oxígeno del gas de combustión oxida el hierro en el estado ferroso a hierro en el estado férrico para reducir la relación redox.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de combustión del oxígeno de la mezcla encendida es mayor de 2,31 y la relación oxígeno combustible se determina como sigue:

flujo total del gas de combustión a todos los quemadores multiplicado por el porcentaje de oxígeno en el gas de combustión dividido por el flujo total del gas combustible a todos los quemadores.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 2 en el que la relación de combustión del oxígeno está en el intervalo de 2,31-2,71.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 2 en el que la relación de combustión del oxígeno es mayor de 2,63.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 2 en el que la relación de combustión del oxígeno es mayor de 2,71.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además el enfriamiento controlable de partes del baño de vidrio fundido para proporcionar el vidrio.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además desplazar gas oxígeno a través del baño de vidrio fundido, en donde el flujo del gas oxígeno está en una dirección desde el fondo del baño de vidrio fundido hasta la parte superior del baño.

8. Un método de reducción de la relación redox de vidrio de sosa-cal-sílice para placas de cubierta para colectores solares de generación eléctrica y sustratos de vidrio para espejos solares, comprendiendo el vidrio de sosa-cal-sílice:

SiO_2	65-75 por ciento en peso
Na_2O	10-20 por ciento en peso
CaO	5-15 por ciento en peso
MgO	>0-5 por ciento en peso
SO_3	0,12-0,2 por ciento en peso
Hiero total como Fe_2O_3	≤ 0,01 por ciento en peso

Relación redox menos de 0,200

en el que el CeO_2 está presente como un material traza y el vidrio tiene menos del 0,0025 por ciento en peso de CeO_2 y las propiedades espectrales del vidrio medidas a un espesor de 5,5 milímetros comprenden:

una transmisión visible de más del 85 % medida usando un iluminante convencional "A" de la C.I.E con un observador de 2º en un intervalo de longitud de onda de 380 a 770 nanómetros;
una transmitancia infrarroja solar total de más del 87 % medida en un intervalo de longitud de onda de 775 a 2125 nanómetros, y
una transmitancia de energía solar total de más del 89 % medida en un intervalo de longitud de onda de 300 a 2500 nanómetros, en donde la transmitancia infrarroja solar total y la transmitancia de energía solar total se calculan usando datos de irradiancia solar directa de una masa de aire de 2,0 de Parry Moon y datos de irradiancia solar global de una masa de aire de 1,5 según ASTM, respectivamente, y se integran usando la regla rectangular y la regla trapezoidal, respectivamente,

que comprende:

calentar un baño de vidrio fundido de sosa-cal-sílice en una cámara de calentamiento, teniendo el baño de vidrio fundido hierro en un estado ferroso (Fe^{++}) y en un estado férrico (Fe^{+++});
desplazar los materiales del lote de vidrio en el baño de vidrio fundido contenido en la cámara de calentamiento, teniendo los materiales del lote hierro en el estado ferroso (Fe^{++}) y en el estado férrico (Fe^{+++});
fundir los materiales del lote de vidrio mientras flotan en la superficie del baño de vidrio fundido;
desplazar el oxígeno a través del baño de vidrio fundido para oxidar el hierro ferroso a hierro férrico para reducir la relación redox, y
formar una cinta de vidrio del baño de vidrio fundido.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8 que comprende además el enfriamiento controlable de partes del baño de vidrio fundido para proporcionar el vidrio.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 8 en el que los materiales del lote se funden a medida que los materiales del lote flotan en la superficie del baño de vidrio fundido y el desplazamiento de las burbujas de gas oxígeno se logra desplazando una multitud de corrientes separadas de burbujas de gas oxígeno hacia arriba a través del baño de vidrio fundido, hacia la superficie del baño de vidrio fundido desde una posición por debajo de la superficie del baño de vidrio fundido y aguas abajo de los materiales del lote de fusión, en donde las corrientes de burbujas de gas están en una línea transversal a la dirección o flujo del vidrio fundido.

11. El método de las reivindicaciones 1 u 8 en el que las propiedades espectrales del vidrio comprenden:

la transmisión visible es mayor del 87 %;
la transmitancia infrarroja solar total de más del 89 %, y
la transmitancia de energía solar total de más del 90 %.

12. El método de las reivindicaciones 1 u 8 en el que las propiedades espectrales del vidrio comprenden:

la transmisión visible es mayor del 90 %, y
la transmitancia infrarroja solar total de más del 90 %.

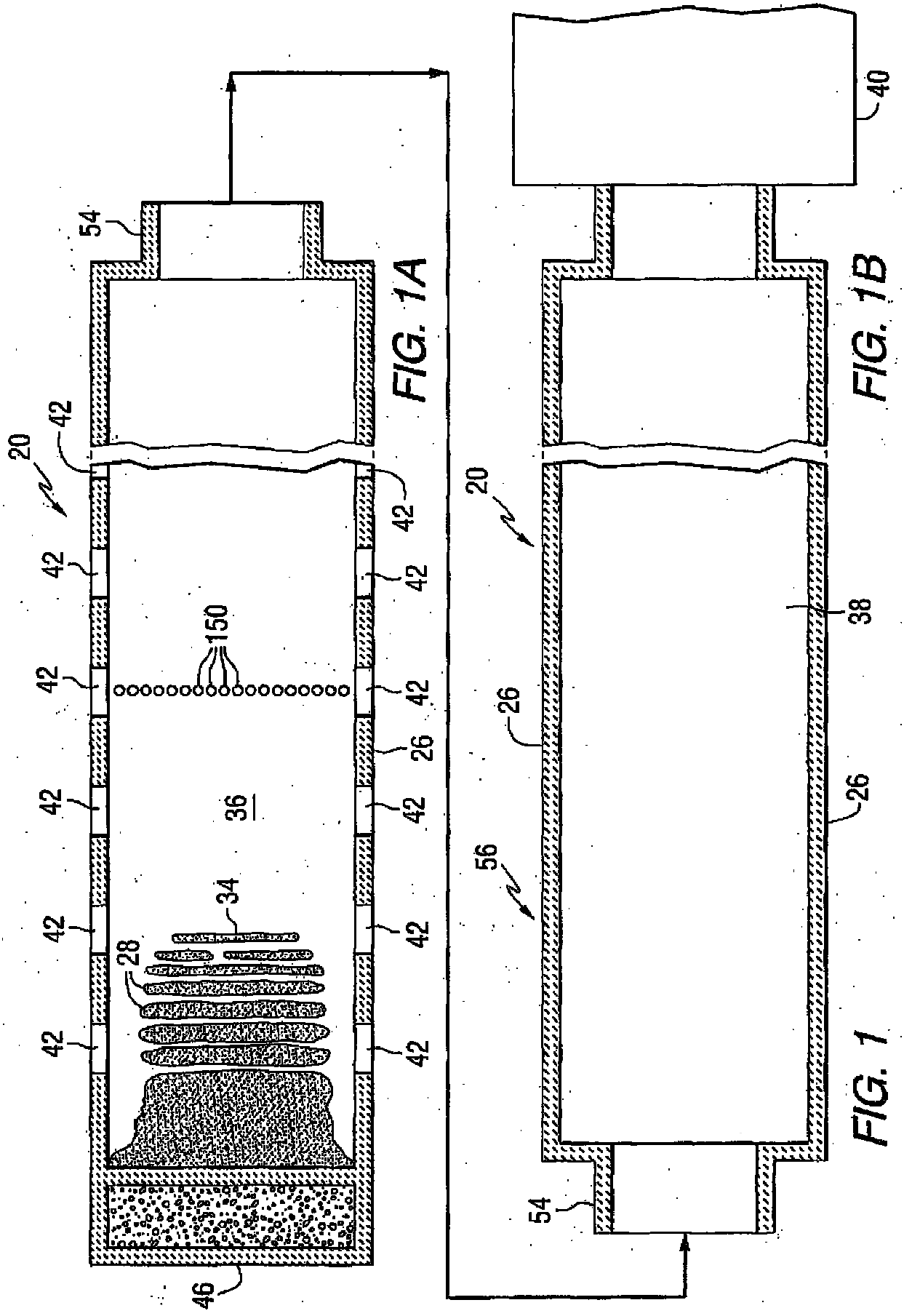

FIG. 1A

FIG. 1B

FIG. 1

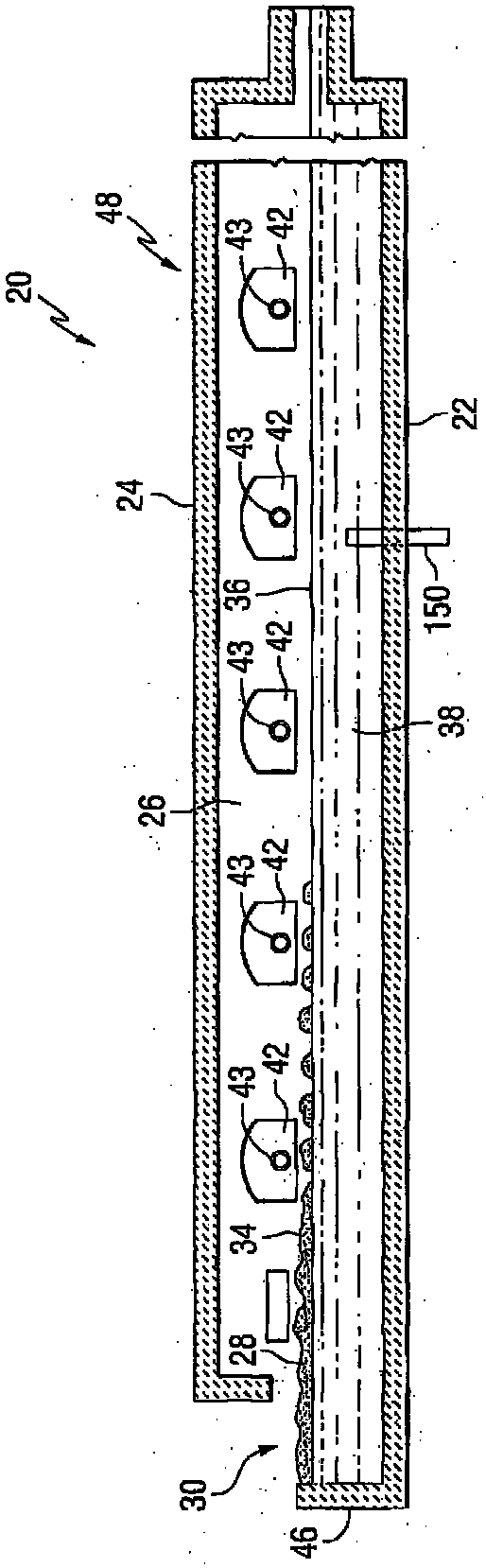

FIG. 2

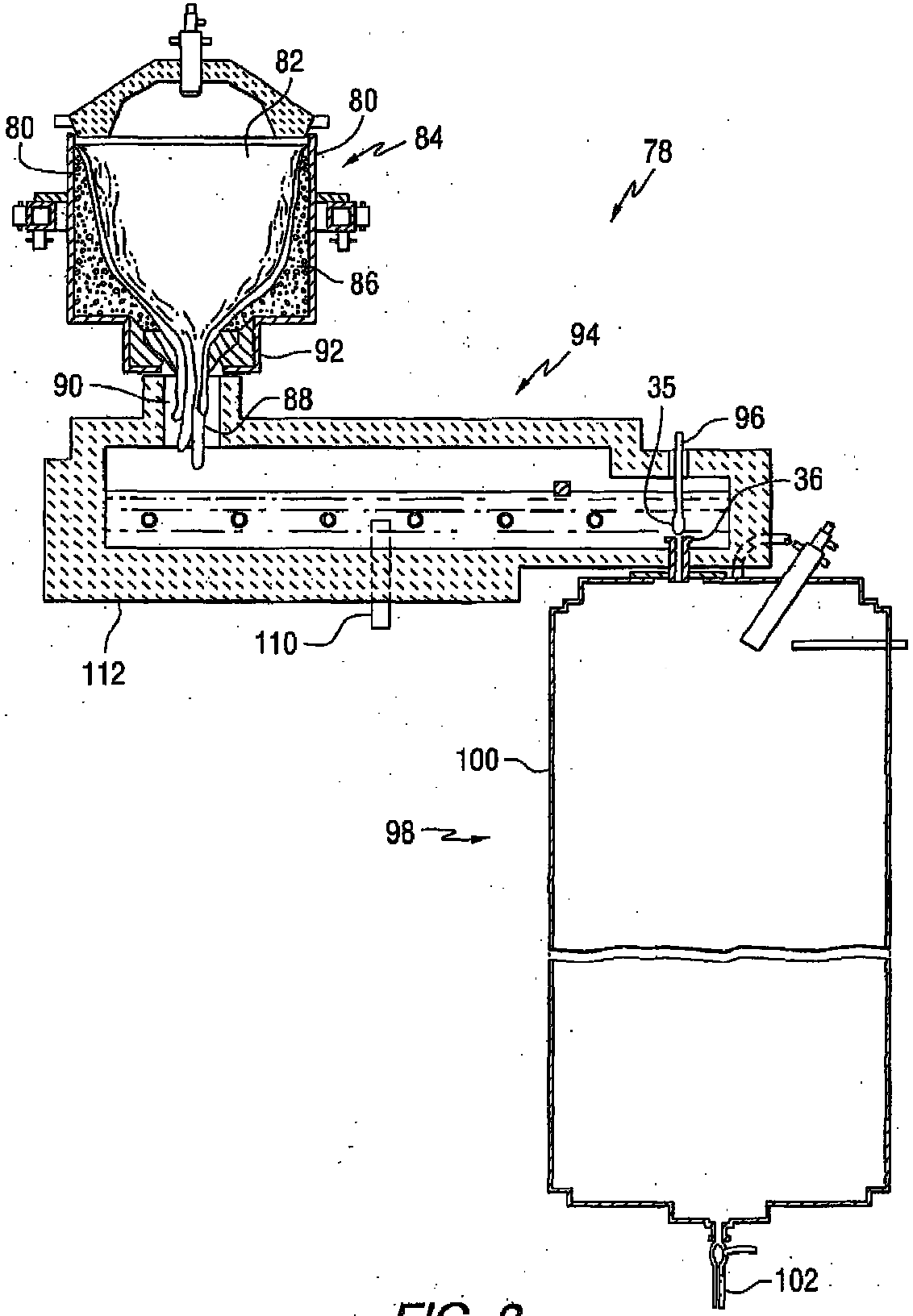

FIG. 3