

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 490**

21 Número de solicitud: 201990069

51 Int. Cl.:

**C03B 5/235** (2006.01)

**C03C 3/089** (2006.01)

**C03C 8/02** (2006.01)

**C03C 3/108** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**05.03.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**22.11.2019**

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

**17.12.2019**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**16.03.2020**

Fecha de concesión:

**29.04.2020**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**07.05.2020**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (100.0%)  
CALLE SERRANO, NUMERO 117  
28006 MADRID (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ROMERO PEREZ, Maximina;  
LOPEZ DELGADO, Aurora y  
ROBLA VILLALVA, Jose Ignacio**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **MÉTODO Y DISPOSITIVO PARA LA FABRICACIÓN DE FRITAS DE VIDRIO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un método para preparar fritas de vidrio suministrando la energía total requerida en el proceso por medio de radiación solar concentrada.

Se relaciona además con un dispositivo para llevar a cabo dicho método que comprende elementos tales como un espejo plano solar, un obturador del haz de luz solar y un concentrador de radiación solar. El dispositivo incluye además medios para almacenar, alimentar y contener las materias primas.

Se derivan varias ventajas del uso del método y dispositivo de la presente invención, que se pueden resumir en una reducción en el consumo de energía y en un aumento de la productividad del proceso.

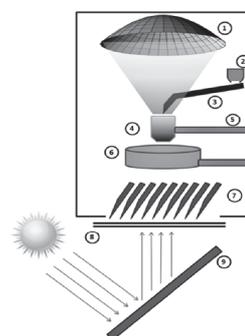


Fig. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 732 490 B2

## DESCRIPCIÓN

### MÉTODO Y DISPOSITIVO PARA LA FABRICACIÓN DE FRITAS DE VIDRIO

5 La presente invención cae dentro del campo de la fabricación de fritas de vidrio.

El primer objeto de la presente invención es un método para preparar fritas de vidrio suministrando la energía total requerida en el proceso por medio de radiación solar concentrada.

10 Otro objeto de la presente invención es un dispositivo para llevar a cabo dicho método que comprende elementos tales como un espejo solar plano, un obturador del haz de luz solar y un concentrador de radiación solar. El dispositivo incluye además medios para almacenar, alimentar y contener las materias primas, tales como

- una tolva para las materias primas

15 - un alimentador de materias primas

- un crisol provisto de un brazo basculante situado en el punto focal de la radiación solar concentrada

- un depósito de agua para verter las materias primas fundidas provisto de un soporte articulado.

20

### **ESTADO DEL ARTE**

Las fritas de vidrio son materiales vítreos preparados por fusión a alta temperatura de una mezcla de materias primas. Las fritas son el componente principal de casi todos los esmaltes cerámicos. También están presentes en muchas de las composiciones de diferentes materiales en los que se necesita una fase vítrea como aglutinante. Actualmente, en el mercado existen muchas variedades de fritas, con diferentes características fisicoquímicas: composición, fases, punto de fusión, dureza, color, resistencia a la erosión, brillo, opacidad, matiz, etc.

30

Hoy en día, la producción de fritas se realiza en hornos de fusión en continuo y las temperaturas comunes en los hornos oscilan entre los 1350° y los 1550°C. Una vez fundidas las cargas de materias primas, el fundido se enfría rápidamente en agua; De esta forma, la masa fundida se solidifica en forma pequeños trozos de vidrio. Este

proceso de fusión implica un consumo de energía significativo y una baja eficiencia y productividad del proceso.

La fabricación de fritas es un proceso de energía intensivo, que requiere altas temperaturas por lo general suministradas por la combustión de combustibles fósiles. El mayor consumo de energía del proceso se produce dentro del horno de fusión; en general, la energía necesaria para la fusión representa más del 75% de la energía total consumida en el proceso de fabricación de la frita. La energía teórica requerida para convertir la mezcla de materias primas en vidrio es de alrededor de 2,7 GJ / t [(Trier, W., Glass Furnaces: Design Construction and Operation, Sheffield: Society of Glass Technology, 1987, pág. (Scalet, B.M., et al., 2013. Comisión Europea, Best Available Techniques (BAT), documento de referencia para la fabricación de vidrio).

Este valor teórico sólo tiene en cuenta el calor químico de reacción y los cambios de entalpía asociados con el calentamiento de la carga de materias primas desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión. Sin embargo, desde un punto de vista práctico es necesario superar las pérdidas de calor relacionadas con el mantenimiento de la temperatura de fusión del vidrio. El consumo real de energía para la fusión de vidrio en la industria moderna puede variar de 3,5 a 40 GJ / t dependiendo del diseño del horno y de la escala [véase la referencia anterior de Scalet B.M. Et al. (2013)].

Los principales inconvenientes del procedimiento actual son: alto coste de hornos, alto consumo de energía, baja productividad en Kg / h · KJ y alta producción de CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, es de gran importancia buscar nuevos procesos sostenibles para reducir los requerimientos energéticos y además eliminar el consumo de combustibles fósiles. Se han llevado a cabo importantes investigaciones orientadas a la utilización de la energía solar concentrada (ESC) en diferentes procesos industriales, tales como

- la producción de cal a partir de piedra caliza [A. Meier, N. Gremaud, A. Steinfeld. Energy conversion and management 46 (2005) 905],
- alúmina a partir de boehmita [I. Padilla, A. López-Delgado, S. López-Andrés, M. Álvarez, R. Galindo, A.J. Vázquez-Vaamonde. The Scientific World Journal (2014); <http://dx.doi.org/10.1155/2014/825745>] y
- anhídrita a partir de yeso [A. López-Delgado, S. López-Andrés, I. Padilla, M. Álvarez, R. Galindo, A.J. Vázquez. Geomaterials 4 (2014) 82].

35

La energía solar concentrada también se ha aplicado en los siguientes procesos:

- sinterizado de alúmina [R. Román, I. Cañadas, J. Rodríguez, M.T. Hernández, M. González. Solar sintering of alumina ceramics: Microstructural development. Solar Energy 82 (2008) 893–902] y

5 - cerámica basada en cordierita [F. Almeida, N. Shohoji, J. Cruz, L. Guerra. Solar sintering of cordierite-based ceramics at low temperatures. Solar Energy 78 (2005) 351–361]

así como en procesos metalúrgicos tales como:

10 - fundición de aluminio a partir de chatarra de aluminio [Funken, K.-H. et al., 2001. Aluminum remelting using directly solar heated rotary kilns. ASME J. Solar Energy Eng. 123, 117–124],

- producción de espumas de titanio [I. García, E. Gracia-Escosa, M. Bayoda, A. Conde, M.A. Arenas, J. Damborenea, A. Romer, G. Rodríguez. Sustainable production of  
15 titanium foams for biomedical applications by Concentrated Solar Energy sintering. Materials Letters 185 (2016) 420–423],

- recuperación de zinc a partir de materiales que contienen zinc [Tzouganatos, N. et al. 2013. Thermal recycling of Waelz oxide using concentrated solar energy J. Met. 65, 1733 –1743],

20 - templado de aceros [A. Vázquez, G. P. Rodríguez, J. de Damborenea. Solar Energy Materials 24 (1991) 751],

- producción de nitruro de titanio [C. Sierra, A. J. Vázquez; Solar Energy Materials and Solar Cells 86 (2005) 86] y

- acero inoxidable [J. de Damborenea, A.J. Vázquez, B. Fernandez, Materials & Design 15  
25 (1994) 41]

- recubrimientos, soldadura de aceros y aleaciones de titanio [A. Romero. I. García, M. A. Arenas, V. López, A. Vázquez. Solar Energy 95 (2013) 131] y

- ensayos de choque térmico en materiales intermetálicos [D.G. Morris, A. López-Delgado, I. Padilla, M.A. Muñoz-Morris. Solar Energy 112 (2015) 246].

30

Sin embargo, no se ha realizado ninguna investigación previa con el objetivo de utilizar la ESC para producir vidrios o materiales vítreos tales como fritas de vidrio o esmaltes de vidrio. Recientemente, se ha investigado sobre la viabilidad de utilizar radiación solar

concentrada como fuente sostenible de energía en un proceso de producción de vidrio [S.Q.S. Ahmad, R.J. Hand, C. Wieckert. Use of concentrated radiation for solar powered glass melting experiments. Solar Energy 109 (2014) 174–182]. Los experimentos  
5  
demostrado que es posible la conversión rápida y completa de las materias primas cristalinas a un estado vítreo, amorfo según el análisis de rayos X.

Sin embargo, este documento divulga experimentos de una fusión estática o semicontinua en los que un baño de materia prima es fusionado, pero el proceso es  
10  
detenido antes del paso de homogenización en estado fundido, sin verter. De esta manera se obtiene un vidrio a granel, no una frita de vidrio. Otra característica de la configuración experimental divulgada en este documento es la inclusión de un calentamiento secundario alrededor de la salida, provisto de un horno de tubo abierto ajustado a 1200°C.

15  
También se ha explorado la posibilidad de aplicar ESC para crear una tecnología de haz de luz para obtener objetos de arte con un recubrimiento de esmalte de vidrio [V. I. Otmakhov. Firing of glass enamel by concentrated solar radiation. Glass and Ceramics, Vol. 72, Nos. 7 – 8, 266-268, (2015)]. Sin embargo, es necesario señalar que las dos  
20  
últimas referencias mencionadas no utilizan ESC real para lograr la energía de proceso necesaria, sino, que en ambos casos, se utilizó como fuente de calor un simulador solar de alto flujo constituido por lámparas de arco de xenón, cuyo espectro de radiación es cercano al espectro solar.

25  
Adicionalmente, se han realizado más experimentos con energía solar de recocido o sinterizado de vidrio de sílice (partículas y/o piezas):

- Michael Ellestad “fundición solar de fusión de vidrio con lente fresnel”;

17- Enero-2015 XP002773415, URL: <http://youtu.be/xyCH2T5PWUc>

30  
- Greenpowescience: “Colector solar de lentes Fresnel de vidrio fundido con energía solar”; 18-07-2007, XP002773416

URL: <http://youtu.be/JG1GfKVoYE>

Donde los artistas usan la energía solar para suavizar pequeños pedazos de vidrio:

En Aea Hx "Markus kayser – Solar Sinter Project"; 27-06-2011, XP002773417; URL: <http://youtu.be/ptUj8JRAYu8>, the artist sinters sand grains.

Según los párrafos anteriores existe la necesidad de desarrollar un proceso en el que se aplique la radiación solar concentrada real para conseguir la energía necesaria para fundir fritas de vidrio de diferente tipología.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

A lo largo de esta descripción, los siguientes términos se definen como sigue:

10 - materias primas: cualquier material que pueda utilizarse para la fabricación de fritas de vidrio tales como, pero sin limitarse a, sílice, carbonatos alcalinos /alcalinotérreos, alúmina, óxido de boro, óxido de calcio, óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de plomo, óxido de zinc, feldespatos y combinaciones de los mismos.

15 - descarbonatación: proceso mediante el cual se descomponen las materias primas utilizadas en forma de carbonato, es decir carbonatos alcalinos / alcalinotérreos, para formar los correspondientes óxidos.

- fusión: proceso mediante el cual las materias primas sólidas se transforman en fases líquidas.

20 - homogeneización: proceso mediante el cual las diferentes fases líquidas se mezclan entre sí para obtener una única masa líquida con propiedades físico-químicas iguales en toda la masa fundida.

Un primer objeto de la presente invención es un método para fabricar fritas de vidrio que comprende descarbonatación, fusión y homogeneización de materias primas en las que la alta densidad de potencia requerida es proporcionada por energía solar concentrada. En una realización preferida, las materias primas están contenidas en un crisol, que se calienta directamente por medio de un haz de luz solar concentrada.

Las materias primas se someten simultáneamente a:

- 30 - descarbonatación
- fusión
- homogeneización

durante un período que oscila entre 15 y 45 min a una temperatura medida bajo el fondo del crisol superior a 1400°C.

La temperatura medida podría ser mayor, hasta 1800°C, dependiendo del haz de ESC.

5

La materia prima fundida se vierte a continuación sobre agua para enfriar, formando de este modo la frita de vidrio.

10 En una realización preferente, el periodo de tiempo tiene un rango desde 7 hasta 45 minutos, más preferentemente de 15 a 45 minutos. Un objeto adicional de la presente invención es un dispositivo para llevar a cabo el referido método para fabricar fritas de vidrio, comprendiendo dicho dispositivo:

- un espejo solar plano

- un obturador de haz solar

15 - un concentrador de radiación solar

- medios para almacenar, alimentar y contener las materias primas.

En una realización preferida, el concentrador de radiación solar es un concentrador parabólico (1). En una realización preferida adicional:

20 - los medios para almacenar las materias primas son una tolva (2)

- los medios para alimentar las materias primas son un alimentador (3)

- los medios para contener las materias primas es un crisol (4).

Particularmente, el crisol (4) es un crisol refractario.

25

El dispositivo comprende además un depósito de agua (6) para verter las materias primas fundidas.

30 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados tienen el mismo significado que comúnmente entiende uno de los expertos en la materia de esta invención. Pueden utilizarse en la práctica de la presente invención métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria.

A lo largo de la descripción y reivindicaciones, la palabra "comprende" y sus variaciones no pretenden excluir otras características, elementos o etapas. Los objetos adicionales, las ventajas y las características de la invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica que examinen la descripción o pueden ser aprendidos por la práctica de la invención. Los ejemplos y dibujos siguientes se proporcionan a modo de ilustraciones y no se pretende que sean limitantes de la presente invención.

### BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

10 **Figura 1:** Esquema de la instalación solar utilizada para llevar a cabo el proceso de fabricación de fritas con energía solar concentrada, en la que:

1. Concentrador parabólico
2. Tolva de materias primas
- 15 3. Alimentador de materias primas
4. Crisol
5. Brazo basculante del crisol
6. Depósito de agua con soporte articulado
7. Obturador de haz solar
- 20 8. Suelo deslizante de seguridad
9. Espejo plano

**Figura 2:** Registros temperatura-tiempo del experimento para producir fritas de vidrio en horno solar (termopar colocado en el fondo exterior del crisol) y en horno eléctrico.

25 **Figura 3:** Diagramas de difracción de rayos X (DRX) de las fritas de vidrio obtenidas en horno solar (gris) y horno eléctrico (negro).

**Figura 4:** Comportamiento térmico de las fritas de vidrio obtenidas en horno solar (gris) y horno eléctrico (negro).

30 **Figura 5:** Registros temperatura-tiempo del experimento para producir fritas de vidrio en horno solar (termopar colocado en el fondo exterior del crisol) y en horno eléctrico.

La representación de temperatura en el horno solar se extiende hasta el final del proceso.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5

La invención se refiere a un nuevo procedimiento para obtener fritas de vidrio que utilizan energía solar concentrada, lo que implican varias ventajas notables en comparación con los procesos tradicionales. Los procesos tradicionales llevan a cabo el calentamiento de materias primas en un reactor consistente en un crisol donde se calientan, descarbonatan, funden y homogenizan para producir el producto final (frita de vidrio). La mayoría de los hornos utilizados en la fabricación comercial son hornos eléctricos o hornos calentados por combustibles. En ambos casos hay un enorme consumo de energía y también una gran producción de CO<sub>2</sub>.

10

15

En el proceso convencional para producir fritas, las materias primas se colocan dentro de un crisol, que se calienta desde el exterior al interior. En la presente invención (véase la figura 1), usando un concentrador parabólico de radiación solar de eje vertical (1), el calentamiento se realiza dirigiendo el foco del haz concentrado directamente sobre la carga de materias primas, dentro del crisol (4). En consecuencia, se obtendrá un gran ahorro en el consumo de energía debido a la mayor densidad de energía de la radiación solar concentrada. Además, la duración del proceso se reduce drásticamente debido a que las materias primas están bajo la focalización de la radiación solar, tan pronto como el crisol (4) se encuentra en posición vertical y se abre el obturador (7). Así, comienzan a calentarse inmediatamente por el haz solar concentrado procedente del concentrador parabólico (1). Como la densidad de potencia de este haz solar concentrado es mucho mayor que en los hornos tradicionales, la velocidad de calentamiento es muy alta y, en consecuencia, el tiempo para alcanzar la temperatura de reacción deseada se reduce. Esta invención propone un nuevo procedimiento para la fabricación de fritas utilizando un sistema específico de energía solar térmica que consiste en una instalación solar de concentración de eje vertical construida a la medida según las características del proceso. Con este diseño es posible utilizar una densidad de potencia muy alta para calentar directamente y más rápidamente las materias primas hasta altas temperaturas. El proceso comprende el calentamiento directo de materias primas con energía solar concentrada para aumentar la eficiencia en tiempo y consumo de energía.

20

25

30

35

Básicamente, el nuevo proceso de producción de fritas es el siguiente:

1.- Se introduce la carga de materias primas en el reactor, a saber, un crisol (4) situado en el punto focal del concentrador solar parabólico (1), por medio de un alimentador de materias primas (3), el cuál una vez terminada la carga se desplaza a una posición fuera del concentrador parabólico.

5 2.- Se abre el obturador solar (7) para permitir que el haz solar sea redirigido desde el espejo plano (9) al concentrador parabólico (1).

3.- La alta densidad de energía solar existente en el punto focal produce un rápido calentamiento, que conduce a la descarbonatación y a la fusión simultánea de las materias primas y a la homogeneización del fundido final.

10 3.- Una vez que la masa fundida alcanza la temperatura requerida, se enfría rápidamente vertiéndola en un tanque de agua (6) para producir una frita. El vertido se realiza por medio del brazo basculante (5) del crisol que hace girar el crisol (4) para permitir que se derrame la masa fundida.

Una vez que el crisol (4) se encuentra nuevamente en posición vertical, se vuelve a  
15 llenar con una nueva carga de la mezcla de materias primas y el proceso continúa con el paso "1", mientras que el depósito de agua (6) se desplaza, por medio del soporte articulado, a una posición fuera del concentrador parabólico.

Con este nuevo proceso, el tiempo requerido para el calentamiento de la materia prima,  
20 la fusión, la descarbonatación y la homogeneización es extremadamente corto. En consecuencia, la velocidad de transformación de las materias primas en el vidrio final es mucho mayor que en los procesos tradicionales. Como se muestra en las realizaciones preferidas, en la frita final no se detectan ninguna de las materias primas originales. A pesar de que el proceso tiene una duración menor, la calidad del producto  
25 final es similar a la de las fritas fundidas mediante un procedimiento convencional.

El procedimiento para preparar fritas de vidrio de acuerdo con la presente invención tiene varias ventajas en comparación con los que utilizan hornos convencionales:

1.- A causa del uso de la energía solar, no hay ninguna emisión directa o indirecta de  
30 CO<sub>2</sub> debido a la generación de energía. Este es un claro beneficio desde el punto de vista del efecto invernadero. Este beneficio es muy importante ya que la industria de fabricación de fritas de vidrio es alta consumidora de combustibles fósiles, debido a que se requiere elevada temperatura de proceso. Incluso si los hornos son calentados eléctricamente hay un consumo de combustible fósil oculto porque aproximadamente el  
35 35% de la electricidad se produce con combustibles fósiles y el rendimiento de

producción de esas plantas es de alrededor del 40%. Además, deben considerarse las pérdidas asociadas a la transformación y transporte de energía.

2.- El segundo beneficio es que el único coste de este nuevo proceso es la instalación y su mantenimiento.

5 3.- Las partículas de las materias primas tienen una superficie irregular que actúa como un sumidero perfecto de la radiación solar y que aumenta la transferencia de calor global porque no hay ninguna reflexión. Incluso si los haces solares concentrados calientan una superficie sólida, como ocurre con la pared del crisol en los hornos de gas o en los  
10 hornos eléctricos, las pérdidas de calor serían ligeramente menores. De este modo, se consigue una reducción de la energía total implicada en el proceso y hay una mejor transferencia global de calor a través de la superficie de las materias primas. Los procesos tradicionales requieren una temperatura más alta en la pared externa del crisol. El coeficiente de conducción del material del crisol controla el tiempo de calentamiento porque es siempre la etapa controlante. Sin embargo, se necesita una  
15 temperatura más alta en la pared externa del crisol para calentar la carga de materia prima dentro del crisol. Es bien sabido que un incremento de temperatura significa un incremento de coste en cualquier proceso.

4.- Cuando se funden los granos de materias primas en la parte superior del crisol, la fase líquida originada desciende a lo largo de los poros calentando los granos situados  
20 en capas inferiores. Este líquido fundido va cayendo verticalmente calentando todos los granos que encuentra. En consecuencia, las materias primas que no han reaccionado se calientan más rápidamente debido al mayor contacto superficial entre el material fundido y la superficie de los granos. La transferencia global de energía es mucho mayor que si el calentamiento se realizara a través de las paredes del crisol como en el proceso  
25 tradicional, donde este efecto se produce sólo cerca de la pared.

Además, la mayor densidad de potencia del haz solar concentrado aumenta la transferencia global de calor a la carga de materias primas, con una reducción en el tiempo de calentamiento y el consiguiente incremento en la productividad.

5.- Debido a que la carga de materia prima se calienta directamente, la temperatura  
30 exterior del crisol es menor que en los procesos tradicionales, supone menos pérdidas de calor y, en consecuencia, una reducción en el consumo de energía del proceso.

6.- En cuanto al coste del crisol, los procesos tradicionales utilizan materiales con alta resistencia térmica y simultáneamente con un alto coeficiente de conducción. Ambas características significan un precio más alto. En la presente invención, la carga de  
35 materia prima se calienta directamente y el crisol se puede fabricar con material refractario aislante de menor coste. Además, hay una reducción muy importante en la

erosión mecánica y la corrosión química de la pared interna del crisol, aumentando su vida útil.

7.- La consecuencia final de estas ventajas anteriores es que este nuevo proceso conduce a una reducción superior al 80% en el tiempo de reacción (calentamiento, 5 descarbonatación y fusión) lo que significa un incremento en la productividad del proceso.

En comparación con las divulgaciones del estado de la técnica donde se utilizan simuladores solares, [ S.Q.S.Ahmad, R.J. Mano, C. Wieckert. Uso de radiación 10 concentrada para experimentos de fusión con energía solar. Solar Energy 109 (2014) 174-182], las diferencias principales son la descarbonización simultánea, fusión y homogeneización de las materias primas vs. Las condiciones estáticas o semicontinuas y que no hay necesidad de una fuente de calentamiento secundario. El procedimiento de la invención permite la obtención de fritas de vidrio por medio de un proceso continuo 15 de una etapa mientras el proceso que usa el simulador solar termina sin verter, por consiguiente, reproduciendo un vaso a granel.

Y en relación con los experimentos de los artistas, mencionados en el estado de la técnica, la energía requerida en este proceso es significativamente menor que la de un 20 proceso de fusión de vidrio compleja a partir de lotes de materia prima como en la presente invención.

## REALIZACIONES DE LA INVENCION

25 La composición química de las fritas de vidrio comerciales incluye la combinación de varios componentes:

-Formadores de Vidrio:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$

-Óxidos fundentes:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$

-Estabilizantes:  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$

30 -Opacificantes:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$

- Óxidos devitrificantes:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$

De acuerdo con diferentes características físicas y químicas, las fritas comerciales se clasifican en los seis grupos siguientes:

1- Fritas cristalinas

- 2- Fritas blanco de zirconio
- 3 - Fritas de fusibilidad media, transparentes y brillantes
- 4- Fritas fundentes
- 5- Fritas fundentes reactivas
- 5 6- Fritas mate

La composición química de los diferentes grupos se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Intervalo de composición química (% en peso) de fritas de vidrio comerciales

Oxido	Cristalina	Blanco de Zirconio	Fusibilidad media	Fundente	Fundente reactiva	Mate
Alcalinos	3-6	3-7	3-7	0-15	---	0-10
CaO	4-8	4-8	3-6	0-10	---	0-20
BaO	0-2	0-2	0-2	---	---	---
ZnO	4-8	4-8	3-6	0-5	---	0-30
PbO	0-20	0-10	30-40	0-85	45-69	0-35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-8	4-8	2-4	---	---	0-5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-15	10-15	5-10	0-30	20	2-40
SiO <sub>2</sub>	50-60	50-55	40-50	15-50	11-35	30-60
ZrO <sub>2</sub>	---	7-12	---	---	---	0-5
TiO <sub>2</sub>	---	---	---	---	---	0-10

- 10 Para las realizaciones de la presente invención, se formularon composiciones de vidrio pertenecientes a cinco grupos diferentes de fritas (Tabla 1), a saber, cristalina (C); blanco de zirconio (WZr); fusibilidad media (MF); fundente (F) y mate de titanio (MTi). Las composiciones de las fritas de partida se muestran en la Tabla 2.

- 15 Tabla 2. Composición química inicial (% en peso) de los vidrios investigados.

Oxido	C	WZr	MF	F	MTi
SiO <sub>2</sub>	50	50	40	50	40

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	15	10	20	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	4	2	---	2
Na <sub>2</sub> O	3	---	4	10	2
K <sub>2</sub> O	---	---	---	10	---
Li <sub>2</sub> O	3	7	3	---	2
CaO	8	4	6	10	2
BaO	2	2	2	---	25
ZnO	5	8	3	---	7
PbO	10	---	30	---	---
ZrO <sub>2</sub>	---	10	---	---	---
T <sub>fusión</sub> Teórica (°C)	993	1079	822	880	885

Las materias primas utilizadas para obtener las fritas de vidrio fueron arena de sílice de bajo contenido en hierro, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grado de reactivo, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, PbO y ZrO<sub>2</sub>. Los elementos alcalinos y alcalinotérreos se introdujeron como carbonatos de grado reactivo. Las mezclas se homogeneizaron en un molino de bolas planetario (TURBULA) durante 15 min. Para la comparación de las propiedades de las fritas finales, las cargas se fundieron en paralelo en un horno solar parabólico de eje vertical y en un horno eléctrico tradicional. En ambos casos, las composiciones se fundieron en crisoles de alúmina tabular. Una vez fundido a temperatura específica, el líquido fundido se vertió sobre agua fría.

Para llevar a cabo la preparación de fritas utilizando energía solar concentrada, se utilizó un horno solar parabólico de eje vertical.

Un esquema de la instalación solar utilizada para la fabricación de fritas con energía solar concentrada se muestra en la Fig. 1, en el que la energía solar concentrada se proporciona mediante un espejo plano (9), un obturador del haz solar (7) y un concentrador parabólico (1).

La materia prima se almacena en una tolva de materia prima (2) y se carga en el crisol (4), colocado en el punto focal del haz solar concentrado, por medio de un alimentador

de materias primas (3). Una vez terminada la carga, el alimentador de materias primas (3) se desplaza a una posición en la que no resulte dañado por el haz solar concentrado. Además, ninguna sombra debe ser originada por la posición de este alimentador (3).

- 5 Una vez concluida la reacción y la fusión y para llevar a cabo el enfriamiento rápido de la masa fundida final, un soporte articulado desplaza un depósito de agua (6) a la posición adecuada en la que se vierte la masa fundida.

- 10 El vertido de la masa fundida sobre el agua para el enfriamiento se realiza utilizando un brazo basculante de crisol (5) que soporta el crisol (4).

La instalación utilizada fue la "Medium Size Solar Furnaces (MSSFs)" del "CNRS-PROMESS Solar facilities" (Font Romeu-Odeillo, Francia).

- 15 El horno solar es una instalación de 0,9 kW equipada con un reflector parabólico de 1,5 m de diámetro que produce un punto focal 15 mm de diámetro, con una alta densidad de potencia aprox. 1000 W/m<sup>2</sup>. La radiación solar incidente tiene un obturador colocado entre el concentrador parabólico y el espejo plano (heliostato). El heliostato sigue la trayectoria del sol y refleja la radiación solar verticalmente al concentrador parabólico. Para medir la temperatura en el fondo exterior del crisol se colocó un termopar tipo K.

20

Una vez que las materias primas se fundieron dentro del crisol, la masa fundida se mantuvo unos pocos minutos bajo exposición a la radiación solar para permitir la homogeneización y luego se vertió sobre agua para producir la frita de vidrio.

- 25 Para la comparación de las propiedades de las fritas finales y de la eficacia del proceso, se fundieron en un horno eléctrico las mismas composiciones de frita de vidrio. En ambos casos, se emplearon el mismo tipo y dimensiones del crisol y el mismo peso de la carga.

- 30 La figura 2 muestra el ciclo térmico seguido para obtener las fritas tanto en el horno solar como en el eléctrico. Como puede verse, el uso de energía solar concentrada produce una reducción del tiempo del proceso superior al 80%, en comparación con el horno eléctrico convencional.

La figura 5 muestra el ciclo térmico seguido para obtener las fritas tanto en el horno solar como en el eléctrico. La diferencia con la figura 2 es que la representación de la temperatura en el horno solar ha sido completada hasta el final del proceso.

## 5 Caracterización de las fritas finales

Se muestran los resultados de la caracterización de diferentes fritas preparadas usando tanto el horno de concentración solar como el eléctrico convencional. El objetivo de esta caracterización es determinar si el tipo de energía, densidad de potencia y ciclo térmico utilizado en la preparación de las fritas conduce a materiales con las mismas características físico-químicas.

El análisis químico de las fritas de vidrio resultantes se determinó por fluorescencia de rayos X (FRX) usando un espectrómetro Bruker S8 Tiger sobre pastillas prensadas de muestras de vidrio en polvo (<63  $\mu\text{m}$ ). La determinación de B y Li se realizó mediante espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) en un espectrómetro Varian 725-ES. La evaluación de la naturaleza amorfa de las fritas después de la fusión se realizó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo Bruker D8 Advance con una radiación Cu K $\alpha$ , filtrada con Ni, a 30 mA y 40 kV. Los datos se registraron en el intervalo 5-60  $^{\circ} 2\theta$  (tamaño de paso 0,019732  $^{\circ}$  y 0,5 s de tiempo de contaje para cada paso). La estabilidad térmica de las fritas de vidrio se analizó mediante análisis térmico diferencial (ATD) sobre muestras de frita en polvo (<63  $\mu\text{m}$ ). Los ensayos de ATD se llevaron a cabo desde temperatura ambiente a 1200 $^{\circ}\text{C}$ , a una velocidad de calentamiento de 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  en atmósfera de aire (100 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ ) en un equipo TA Instrument (mod SDT-Q600).

La Figura 3 muestra los diagramas de DRX correspondientes a fritas obtenidas tanto en el horno solar como en el eléctrico. Se puede observar que los perfiles de difracción de todas las fritas (excepto el correspondiente a la frita WZr preparada en horno eléctrico) sólo muestran el halo amorfo característico de materiales vítreos, en el que no se detectan picos de difracción debidos a fases cristalinas. Sin embargo, el difractograma de la frita con temperatura de fusión más alta (WZr) obtenida en el horno eléctrico muestra picos de difracción pequeños atribuibles a ZrO $_2$ , lo que indica que esta fase no reaccionó completamente durante el proceso de fusión en el horno eléctrico y permanece como material no reaccionado en la frita de vidrio final.

Esta es una ventaja adicional porque este nuevo proceso permitirá la fusión de composiciones de fritas con alto contenido en óxido refractario, que son más difíciles de fundir en hornos convencionales.

5

Por otro lado, para cada tipo diferente de fritas, puede verse que los perfiles DRX son muy similares. Es digno de mención que, a pesar del menor tiempo empleado en el nuevo proceso de fusión con energía solar, la estructura de la red vítrea de las fritas resultantes es muy similar.

10

La composición química de las fritas finales preparadas tanto en horno solar como eléctrico y determinadas por FRX e ICP-OES se muestran en la Tabla 3. También se incluye la composición inicial teórica de las mezclas de materias primas.

15 Tabla 3. Composición química (% en peso) de las fritas preparadas tanto en horno solar como eléctrico.

Oxido (% peso)	Composición teórica	Horno eléctrico	Horno solar
<b>Frita fundente</b>			
SiO <sub>2</sub>	50	47.04	53.72
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	11.80	13.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	15.00	2.24
Na <sub>2</sub> O	10	9.07	11.1
K <sub>2</sub> O	10	6.67	8.74
CaO	10	9.35	10.03
<b>Frita blanco de Zirconio</b>			
SiO <sub>2</sub>	50	43.47	50.52
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	8.74	10.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	22.5	5.71
Li <sub>2</sub> O	7	3.67	5.13

ES 2 732 490 B2

CaO	4	3.34	4.39
BaO	2	1.54	2.29
ZnO	8	6.40	8.10
ZrO <sub>2</sub>	10	8.27	11.25

Frita Cristalina

SiO <sub>2</sub>	50	50.30	52.60
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	9.75	11.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	11.50	5.83
Na <sub>2</sub> O	3	3.60	3.97
Li <sub>2</sub> O	3	1.83	2.59
CaO	8	4.33	4.43
BaO	2	1.91	2.33
ZnO	5	5.27	5.38
PbO	10	10.49	10.05

Frita de Fusibilidad Media

SiO <sub>2</sub>	40	37.88	40.19
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	5.84	7.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	11.0	3.98
Na <sub>2</sub> O	4	4.10	4.70
Li <sub>2</sub> O	3	1.71	2.24
CaO	6	5.80	6.23
BaO	2	1.71	2.24
ZnO	3	3.00	3.16
PbO	30	28.18	29.52

Frita Mate de Titanio

SiO <sub>2</sub>	40	41.09	41.81
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	14.60	15.1

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	7.76	4.02
Na <sub>2</sub> O	2	2.13	2.65
Li <sub>2</sub> O	2	1.28	1.63
ZnO	2	1.69	1.69
PbO	25	24.35	25.59
TiO <sub>2</sub>	7	6.44	6.86

Puede verse que en el proceso de fusión en un horno eléctrico convencional, la masa fundida origina un alto nivel de corrosión de la pared del crisol, como se observa por el notable aumento del contenido de alúmina en la composición final de frita. De este modo, se detecta alúmina incluso en la composición de frita en la que la alúmina no se añadió a la composición inicial de materias primas. En general, la corrosión del crisol es mayor cuanto menor es la viscosidad de la masa fundida, como era de esperar.

También se observan pérdidas de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por volatilización de boro, que son mucho mayores cuando el proceso de fusión se realiza en el horno eléctrico que cuando las fritas de vidrio se obtienen con energía solar concentrada. Este resultado puede atribuirse al tiempo más largo que se requiere para la fusión en el horno eléctrico. Como se ha mencionado anteriormente, el uso de energía de alta densidad de potencia, proporcionada por un concentrador solar, para llevar a cabo la fabricación de fritas, permite reducir el tiempo de proceso en aproximadamente un 80%, en contraste con el largo tiempo requerido para obtener el mismo material en un horno eléctrico convencional. La variación del resto de componentes en la composición de las fritas corresponde al ajuste del balance de masa.

En consecuencia, se puede concluir que el uso de energía solar concentrada para fabricar fritas de vidrio presenta ventajas adicionales como: menor corrosión de la pared del crisol y menor volatilización del boro en el proceso de fusión.

El comportamiento térmico de las fritas de vidrio se evaluó mediante ATD. La Figura 4 muestra las curvas ATD de las fritas de vidrio producidas tanto en horno solar como eléctrico. En general, las curvas correspondientes a cada tipo de frita muestran un perfil similar, lo que denota nuevamente que a pesar del menor tiempo requerido para completar el proceso de fusión en el horno solar, la estructura de las fritas finales

obtenidas mediante energía solar concentrada debe ser análoga a la de las fritas procesadas en el horno eléctrico. Todos los termogramas muestran la caída endotérmica distintiva en la línea de base correspondiente a la temperatura de transición vítrea (Tg).

5

La Tabla 4 recoge los valores de Tg para las diferentes fritas de vidrio. Se puede ver que en todos los casos las fritas de vidrio preparadas mediante el uso de energía solar concentrada muestran valores de Tg inferiores a los correspondientes a las fritas producidas en el horno eléctrico. Este resultado es probablemente debido a las

10

Tabla 4. Valores de Tg (°C) de las fritas de vidrio producidas tanto en horno solar como eléctrico

Horno	MF	F	MTi	C	WZr
Solar	490	574	501	527	554
Eléctrico	552	606	512	553	604

Como se ha mencionado anteriormente, el ciclo térmico más corto cuando se utiliza el horno solar conduce a una menor corrosión de la masa fundida contra las paredes de los crisoles refractarios, incorporando así bajo contenido de alúmina a la composición final de frita de vidrio. Además, la volatilización del boro es también más baja durante la fusión en el horno solar. Como resultados, la composición final de las fritas de vidrio preparadas en el horno solar muestra un mayor contenido de óxidos fundentes y conducirán a líquidos de viscosidad más baja y por lo tanto, a valores de Tg más bajos. A temperaturas más altas, las curvas ATD muestran diferentes bandas exotérmicas indicando que los tratamientos térmicos subsiguientes de estas fritas de vidrio podrían conducir a la desvitrificación de diferentes fases cristalinas.

25

## REIVINDICACIONES

**1.-** Instalación solar de concentración de eje vertical para fabricar fritas de vidrio, que comprende:

- 5 - un concentrador de radiación solar (1),
- un espejo solar plano (9), para reflejar la radiación solar verticalmente al concentrador de radiación solar (1),
- un obturador de haz de luz solar (7), posicionado entre el concentrador de radiación solar (1) y el espejo solar plano (9),
- 10 - medios para almacenar, alimentar y contener materias primas.

**2.-** Instalación solar de concentración de eje vertical según la reivindicación 1, en el que el concentrador de radiación solar es un concentrador parabólico (1).

- 15 **3.-** Instalación solar de concentración de eje vertical según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que:
- los medios para almacenar las materias primas son una tolva (2)
- los medios para alimentar las materias primas son un alimentador (3)
- los medios para contener las materias primas son un crisol (4).

- 20 **4.-** Instalación solar de concentración de eje vertical según la reivindicación 3, en el que el crisol (4) es un crisol refractario.

- 5.-** Instalación solar de concentración de eje vertical según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que comprende además un depósito de agua (6) para verter las materias primas fundidas
- 25

- 6.-** Método para la fabricación de fritas de vidrio que comprende descarbonatación, fusión y homogeneización de materias primas en las que la alta densidad de potencia requerida es proporcionada por una instalación solar de concentración de eje vertical de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las materias primas contenidas en un crisol (4) se someten simultáneamente a:
- 30

- descarbonatación,
- fusión,
- homogeneización,

durante un período que oscila entre 5 y 45 min a una temperatura medida bajo el fondo del crisol superior a 1400°C y las materias primas fundidas son posteriormente vertidas sobre el agua para el enfriamiento, formando así la frita de vidrio.

5

**7.-** Método para la fabricación de fritas de vidrio según la reivindicación 6, donde el periodo de tiempo oscila de 7 hasta 45 min.

**8.-** Método para la fabricación de fritas de vidrio según la reivindicación 7, donde el  
10 periodo de tiempo oscila de 15 hasta 45 min.

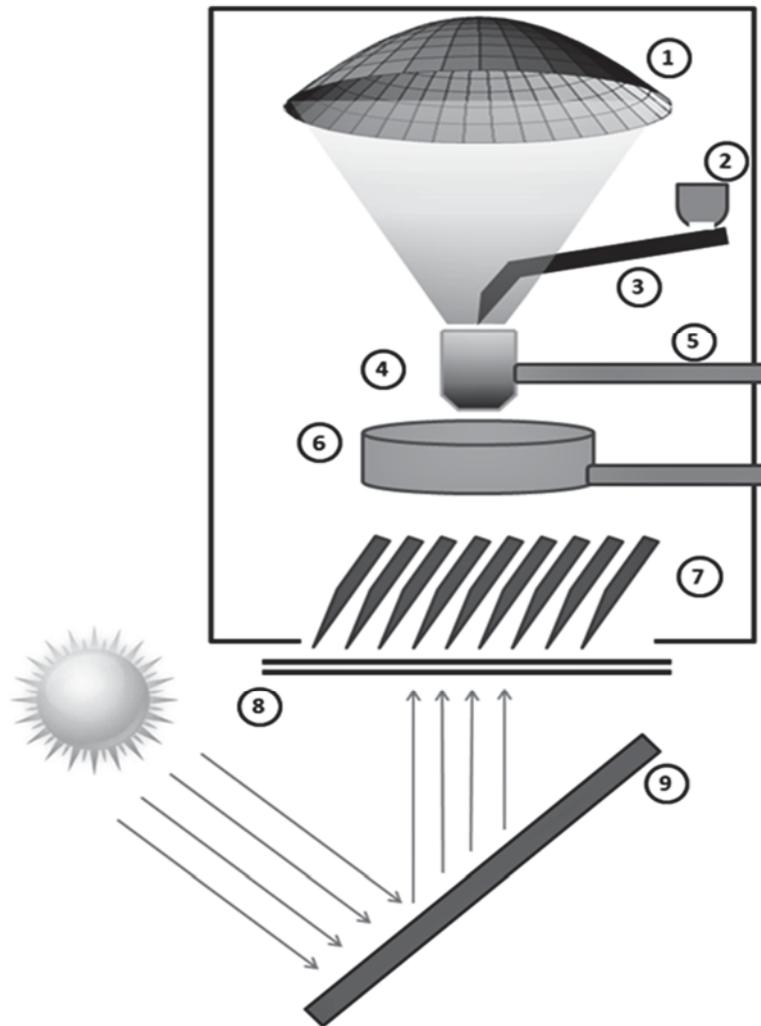


Fig. 1

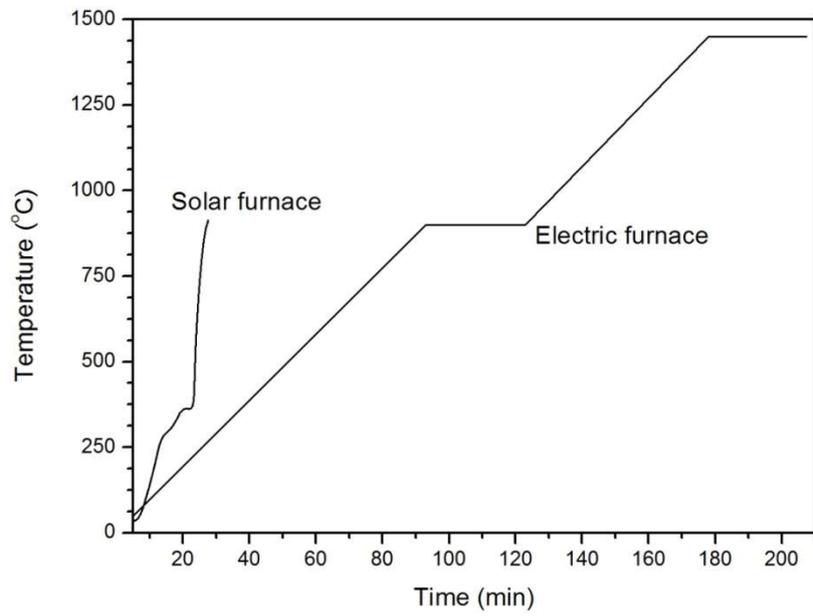


Fig. 2

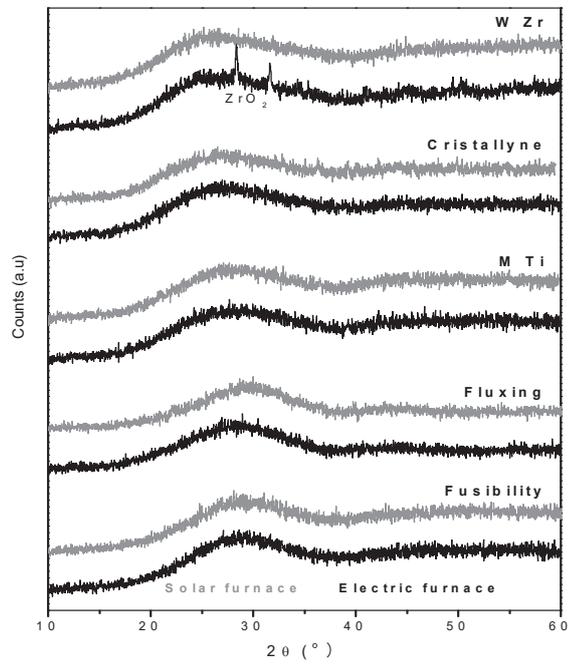


Fig. 3

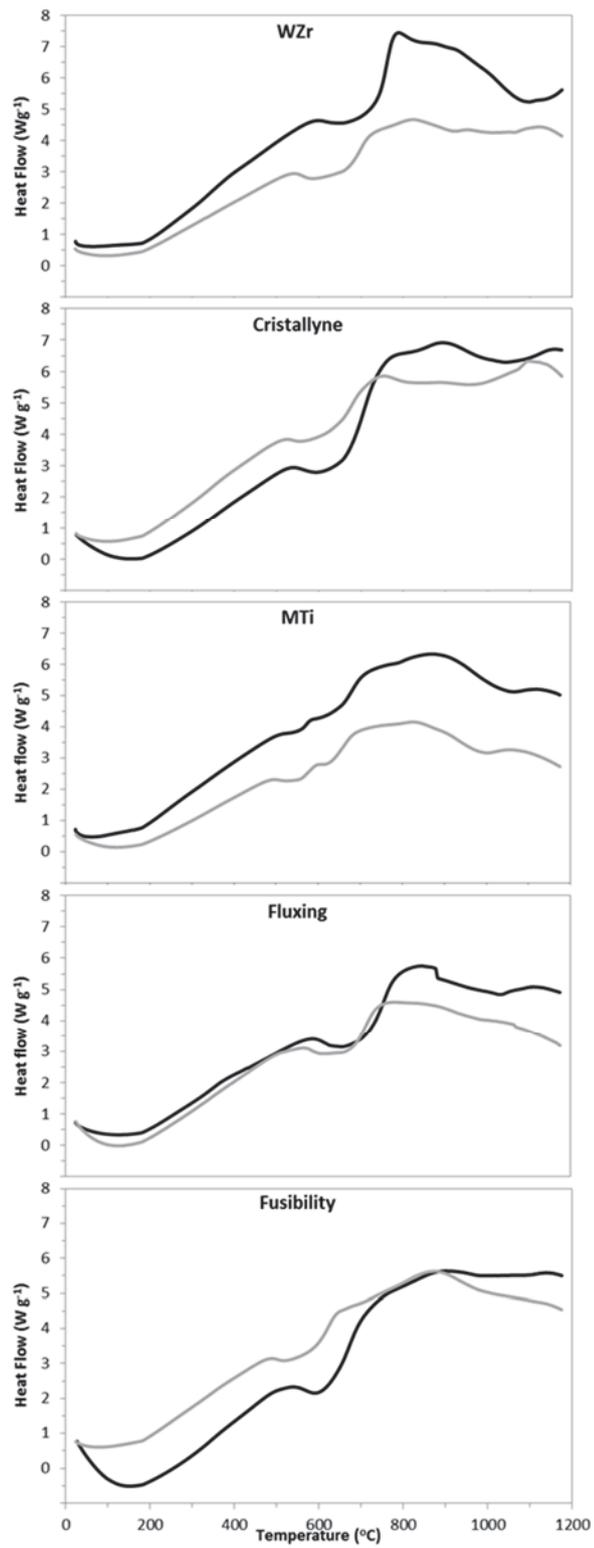


Fig. 4

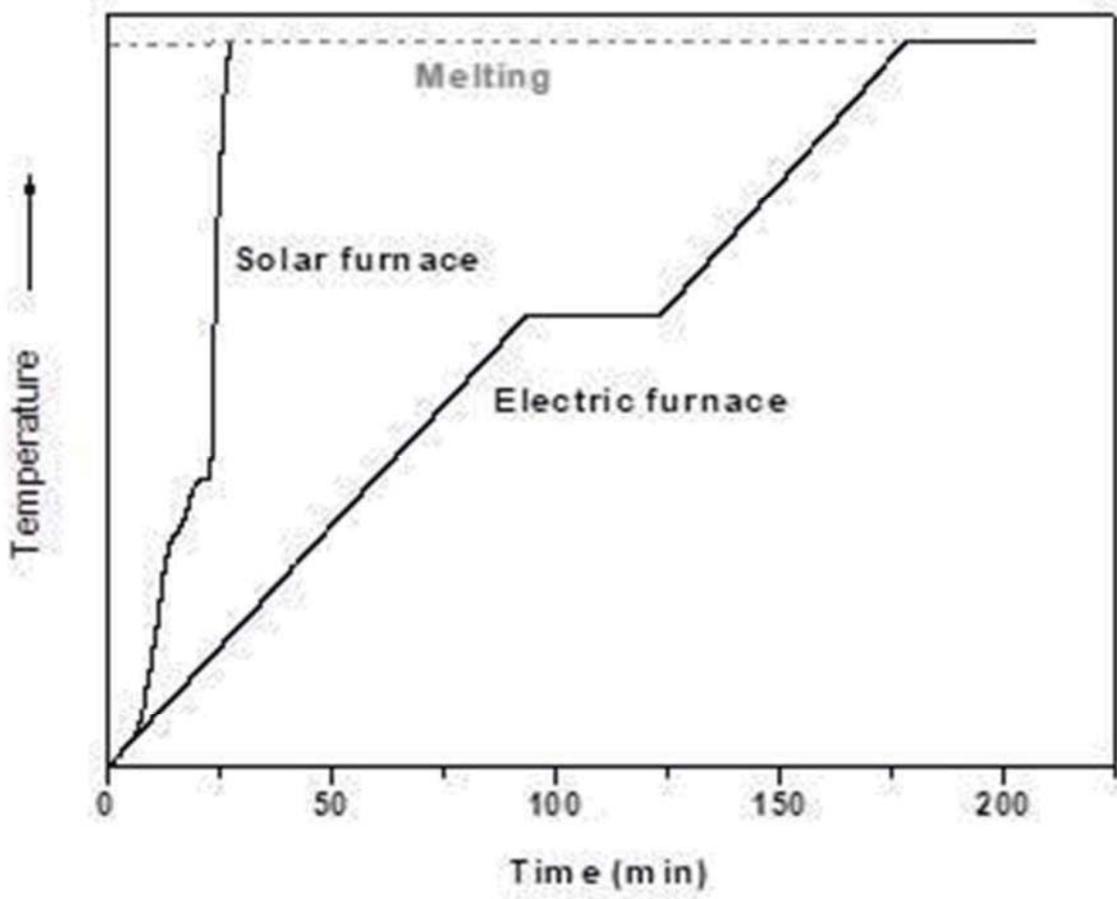


Fig. 5