



314967

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE LIBBEY OWENS FORD GLASS, Co., DE NACIONALIDAD NORTEAMERICANA, RESIDENTE EN ROSSFORD (Toledo-Ohio) EE.UU.

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR DEFECTOS EN EL VIDRIO".

=====

5 Por la presente solicitud se pretende proteger un método de producir vidrio de calidad perfeccionado y, más en particular, un método para reducir defectos en el vidrio que se deban a cristales que se adhieren flojamente sobre el refractario silíceo de un horno de fundir vidrio.

10 En la producción de vidrio tal, como ejemplo, vidrio en hoja o lunas, que es convencionalmente de un tipo de sosa-cal-sílice, se ha observado que se forma una costra cristalina, porosa, sobre la superficie de las paredes refractarias de sílice de un horno de hacer vidrio, por encima de la



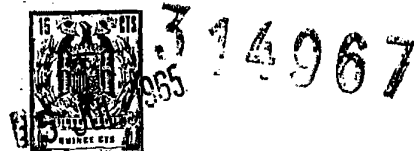
314967

15 J

hornada y, particularmente, sobre el techo refractario del
horno. Este fenómeno se cree que se debe al ataque gradual
del sílice por vapores de sulfatos y álcalis procedentes del
vidrio mismo y de la mezcla u hornada de la que se hace el
5 vidrio. Estos vapores reaccionan con la sílice en el refrac-
tario para formar una fase vítrea rica en sílice que re-cris-
taliza parcialmente en una costra silícea. El análisis de
ésta costra revela que contiene una mezcla poli-mórfica de
cristales de cristobalita y de tridimita, junto con una ma-
10 triz vítrea.

También se ha observado que después de un periodo de
tiempo prolongado, durante el cual se cree que el vapor de
sulfato y álcali continua atacando, la costra acaba por des-
truirse y da por resultado la formación de un revestimiento
15 vítreo denso sobre el refractario. Cuando el ataque álcali
sobre el refractario es rápido, ésta costra se convierte ra-
pidamente en el revestimiento vítreo denso que cubre el re-
fractario. Cuando el ataque álcali es gradual, en cambio,
la costra sigue acumulándose sobre el refractario y en cier-
20 tas condiciones, cuya naturaleza exacta no se conoce, se ha
observado que el ritmo de formación de la fase vítrea es ma-
yor que el mayor de re-cristalización con lo que la matriz
vítrea aumenta produciendo una forma pegajosa de costra que
se adhiere flojamente a la superficie refractaria.

25 La formación de la costra silícea y especialmente la
formación de la forma pegajosa de costra, se ha observado que
se da principalmente en las condiciones de refinar el vidrio.
Específicamente, éste fenómeno se ha observado en hornos con
un refractario de sílice sustancialmente puro que opera a
30 unas temperaturas de refinado dentro de los límites de unos



1.039 a 1.482°C. en presencia de un vidrio de sosa-cal-sílice. En un horno de fundir y refinar continuamente vidrio, del tiempo en que la mezcla de la hornada se introduce por un extremo del horno, se reduce al estado de fusión en una cisterna o cámara de fundir, de la que fluye a una sección de acondicionar el vidrio, de donde se saca después en forma de material fundido homogéneo, la costra de sílice se encuentra primordialmente sobre el refractario de la sección de acondicionamiento del horno. En dicha sección no se aplica directamente calor al vidrio fundido, sino que más bien el vidrio se retiene en ella mientras se reduce su temperatura de un modo controlado y hasta que el baño fundido está en condiciones adecuadas para sacarlo del horno. Aunque ésta es la función primaria de dicha sección del horno, en industria y aquí nos referiremos a ella comunmente como la sección o cámara de refinado del horno.

Durante el proceso de hacer el vidrio, la costra silícea que se adhiere debilmente, se quiebra o salta en escamas de la superficie de refractario de sílice y cae al baño de vidrio fundido. Como los cristales de tridimita o cristobalita no se disuelven fácilmente en el vidrio fundido, pasan a la hoja de vidrio u otro artículo formado de la hornada y después aparecen en él como inclusiones cristalinas blancas traslúcidas denominadas comunmente "piedras". Estas "piedras" o contaminaciones se ven fácilmente y arruinan la calidad comercial que hace aceptable al vidrio.

Un objeto primordial de la presente invención es ofrecer un método de producir vidrio libre de defectos causados por contaminaciones cristalinas o piedras.

Otro fin de la invención es presentar un método para re-



314967

15 JUL

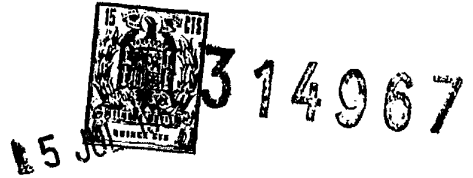
ducir la formación de cristales que se adhieren debilmente al refractario de sílice de un horno de fundir vidrio.

5 Todavía otro objetivo es conseguir lo que antecede tratando el refractario de sílice para reducir o eliminar la costra silícea que se forma en él, tratamiento que no perjudica el vidrio mientras se produce.

10 Según la presente invención se ofrece un método para tratar los refractarios de sílice que forman el techo y las paredes laterales de un horno de producir vidrio por encima de la hornada de vidrio que hay en el horno, para eliminar la formación de costras cristalinas, caracterizado porque después de haberse usado el horno por un periodo de tiempo para permitir que se vayan acumulando en el horno vapores de sulfatos y álcalis procedentes del vidrio fundido y de los materiales de la hornada, se introduce un gas reductor en el horno para mantener unas condiciones reductoras cerca de dicho refractario con lo que se reducen dichos vapores y se promueve una reacción entre dichos vapores y el refractario de sílice, lo que da por resultado un vidrio líquido que se puede aprovechar para cementar o adherir dicha costra sobre la superficie de dicho refractario, y la cantidad de dicho gas reductor que se introduce en dicho horno se regula para mantener la atmósfera en condiciones reductoras pero insuficientes para reducir la hornada.

25 Previamente, el refractario de sílice de un horno de hacer vidrio se había tratado, antes de su instalación en el horno, con varias sustancias para retardar la formación de una costra silícea especialmente en la sección de refinado del horno. Esto sólo se puede hacer cuando se construye el horno por primera vez o cuando se vuelven a construir porcio-

30



nes del mismo en una "reparación en frío" como se suele llamar. En la última operación se interrumpe la producción de vidrio y se deja que se enfrie el horno y así se pueden volver a construir sus paredes.

5 La experiencia ha enseñado que la formación de costra silícea con frecuencia se da en placas o parches más o menos diseminados sobre el refractario y su formación, por lo menos en un sentido crítico por lo que se refiere a defectos del vidrio, comienza después que el horno ha estado funcionando durante un periodo de tiempo. El espacio que media entre el momento en que empieza a funcionar el horno y cuando comienzan a aparecer "piedras" en el vidrio, varía. Generalmente el horno ya tiene un año o más cuando se nota por primera vez el defecto, aunque se han observado defectos en hornos que
10 sólo han estado funcionando 8 meses, mientras que, por el contrario, en otros hornos no aparecen nunca las piedras. Como no se conoce perfectamente la causa exacta de la formación de costras, es difícil anticipar con certeza si va a aparecer la costra, dónde y cuando, o sí, una vez aparecida, va a contaminar o nó el vidrio fundido para dar lugar a defectos en el vidrio final.
15
20

Con el presente procedimiento, una vez que ha aparecido la costra, se trata de un modo sencillo y barato el refractario de un horno de hacer vidrio, adoptando un método que se
25 lleva a la práctica mientras está funcionando el horno con lo que se elimina la necesidad de un tratamiento previo relativamente caro del refractario y las reparaciones en frío del horno. En términos generales, el método presente comprende el inducir o, por lo menos, promover el ataque álcali y hacerlo más rápido para disolver la costra y producir una
30

314967



superficie vidriada sobre el refractario.

La invención se basa en la observación de que el sulfito
sódico reaccionará, en condiciones adecuadas, con la costra
de bióxido de silicio para producir un vidrio de silicato só-
5 dico que sirve en un principio para "pegar" la costra al re-
fractario y evitar así que se quiebre y se desprenda en esca-
mas sobre el vidrio fundido. También se ha observado que en
la producción de vidrio en un horno de fundir y refinar de
tipo continuo, el refractario de sílice de un horno viejo se
10 satura con productos de condensación de humos de sulfato só-
dico que son relativamente inertes y no reaccionan aprecia-
blemente con la costra silícea en modo alguno. Basada en és-
ta observación, la presente invención pretende tratar el re-
fractario reduciendo éste producto de condensación de sulfato
15 sódico asimilado en el refractario así como los humos de
sulfato sódico que hay en el horno mientras están en contac-
to con la costra, después de lo cual se ha observado que tie-
ne lugar una acción vigorosa con la formación de vidrio de
silicato sódico en las paredes interiores del horno. Este vi-
20 drio de silicato sódico, como se ha indicado más arriba, ac-
túa como aglutinante en sus primeras etapas para evitar que
se caiga la costra del techo y de las paredes del horno, y,
además, después de un corto periodo forma un revestimiento
vidriado denso sobre el refractario que lo protege de ulte-
25 riores ataques de humos de sulfatos y de álcalis.

Como se ha indicado más arriba, el problema de contami-
nación del vidrio está relacionado primordialmente con la
costra formada sobre el refractario en la sección de refinar
del horno. Hace tiempo que se ha aceptado que el mantener
30 una atmósfera reductora en el depósito de refinado de un hor

-7-
314967



no, produce un efecto perjudicial en el vidrio producido pues se reduce también el vidrio fundido, lo que da por resultado un defecto o contaminación particular del vidrio comunmente conocido con el nombre de "pepitas". Sin embargo, en condiciones debidamente controladas, se puede crear una atmósfera reductora y mantenerla en el extremo de refinar del horno sin perjudicar al vidrio. Esta atmósfera reductora se consigue usando cualquier gas reductor o fuente de gas reductor tal como por ejemplo el óxido de carbono, hidrógeno, bi-
5 óxido de azufre o amonio disociado e hidrocarburos, gases que se introducen en la cámara de refinaria de un horno de hacer vidrio de un modo muy estrechamente controlado con lo que la atmósfera es de naturaleza reductora, particularmente contigua al refractario a tratar, pero está controlada dentro de ciertos límites para no reducir la hornada de vidrio.
10
15

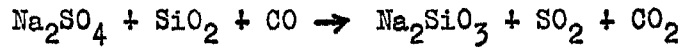
Un método práctico, eficiente y de fácil control para producir una atmósfera reductora en la cámara de refinar, consiste en quemar gas natural dentro de la refinaria en un mechero o quemador de aire-gas, regulado para producir una llama ligeramente deficiente en aire. De éste modo, la llama se dirige hacia la zona a tratar y la atmósfera se concentra primordialmente contigua al refractario. Además, con accionar sencillamente el quemador en ciclos de quemar y apagado selectivamente sincronizados, se controla la atmósfera reductora dentro de ciertos límites para tener un efecto perjudicial insignificante - si es que tiene alguno - sobre el vidrio fundido.
20
25

La llama de gas natural deficiente en aire, como se ha indicado más arriba, da por resultado la formación de vidrio de silicato sódico en las paredes del horno por una reacción
30

314967 L5



química entre el producto de condensación de sulfato sódico líquido, los humos de sulfato y álcali y la sílice, reacción que se cree viene expresada por la ecuación siguiente:



5 A continuación se da una descripción a modo de ejemplo no limitativo de una versión de la presente invención que ha demostrado tener éxito. Sin embargo, no se debe considerar que presenta una limitación a la invención, sino que dentro del alcance de la descripción se deben incluir equivalentes
10 razonables.

Se proyecta un quemador de gas natural regulable conveniente a través de un muro de apoyo de la cámara de refinar de un horno de fundir y refinar de tipo continuo. La proporción aire-gas del quemador se regula de modo que una llama
15 luminosa copuda y grande barra la superficie a tratar sin tocar el vidrio fundido. Periodicamente se hacen análisis para ayudar a controlar la atmósfera de la cámara de refinado para mantener unas condiciones reductoras adecuadas. Este control se realiza ajustando la proporción aire-gas del quemador, y, además, regulando la cantidad de aire exterior que
20 entra en el horno. Como es natural, la entrada de aire en el horno, se regularía abriendo y cerrando las diversas lumbreras y juntas de dilatación que normalmente se encuentran en tales hornos. Las hojas de vidrio se inspeccionan durante
25 todo el tratamiento del refractario de suerte que se pueda hacer la regulación debida para controlar la atmósfera de la cámara de refinado en caso de cualquier efecto nocivo en el vidrio.

Como se ha indicado más arriba, para impedir perjudicar
30 al vidrio producido, el quemador se acciona en ciclos de que-

314967



5 mar y nó quemar a intervalos relativamente cortos. Las obser-
vaciones han demostrado que la duración óptima de los perio-
dos de éste ciclo varían de un horno a otro según sus capaci-
dades oscilando entre ciclos que tienen periodos de funciona-
miento y de apago iguales de 30 minutos cada uno y ciclos que
tienen un periodo de funcionamiento de 100 minutos seguido de
un periodo de 20 minutos en que está apagado.

10 Se ha observado que cuando el quemador está funcionando,
se forma sobre el refractario una forma pegajosa de vidrio
de silicato sódico que, en efecto, pega la costra al refrac-
tario con lo que se reduce considerablemente la aparición de
piedras en el vidrio producido; en la mayoría de los casos
ésta reducción llega a cero. Cuando el quemador no funciona
aumenta gradualmente el número de piedras, pero, al mismo
15 tiempo, entran adicionales humos de sulfato sódico en el hor-
no y el refractario absorbe más producto de condensación. Así,
cuando se vuelve a hacer funcionar el quemador se aumenta la
cantidad de vidrio líquido efectivo para cementar la costra
en su sitio. Una vez sometida la cámara de refinado a la at-
20 mósfera reductora controlada por un periodo de tiempo, se ha
observado que hay un recubrimiento vítreo denso que recubre
completamente la superficie del refractario que impide que
el vapor de sulfato y álcali ataque a la sílice con lo que
impide la formación de costra silíceá durante el resto de la
25 vida del horno.

N O T A

En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las si-
guientes reivindicaciones:

30 1ª.- Procedimiento para reducir defectos en el vidrio,
caracterizado porque después de haber estado funcionando el

314967



horno por un periodo de tiempo para dejar que se acumulen vapores de sulfato y álcali procedentes del vidrio fundido y de los materiales de la hornada en el interior del horno, se introduce un gas reductor dentro de dicho horno para man
5 tener unas condiciones reductoras en la zona contigua a dicho refractario que va a ser tratado, con lo que se reducen dichos vapores y se promueve una reacción entre los vapores y el refractario de sílice, lo que da por resultado un vidrio liquido que se puede aprovechar para cementar o pegar
10 dicha costra sobre la superficie del referido refractario; también se caracteriza porque la cantidad de dicho gas reductor que se introduce en el horno se regula para mantener la atmósfera en condiciones reductoras pero insuficientes para reducir el vidrio fundido.

15 2ª.- Procedimiento para reducir defectos en el vidrio, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho gas reductor comprende los productos de combustión de una llama de gas natural deficiente en aire dirigida hacia el interior del horno para barrer la superficie del refractario
20 a tratar, y porque la operación de la llama se controla según ciclos intermitentes de operación y cese para regular las características reductoras de la atmósfera creada por dicha llama.

25 3ª.- Procedimiento para reducir defectos en el vidrio, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque dicha llama se acciona en ciclos alternos con periodos de operación de 30 a 100 minutos seguidos de periodos de cese de 20 a 30 minutos.

30 4ª.- "PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR DEFECTOS EN EL VIDRIO". Según se describe en la presente memoria que consta de

314967



once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 .III 1965

A handwritten signature or scribble, consisting of several overlapping lines.