



**PATENTE DE INVENCION**

P.- 64.348  
17.862-F

19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	452.709		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			26-10-1976		

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
628.037	3-11-75	E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO3B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN MATERIAL DE TANDA DE VIDRIO MODULIZADO"		
71 SOLICITANTE (S)		
THE DOW CHEMICAL COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
2030 Abbott Road, Midland, Michigan, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Joe Bryant Lovett y James Hinton Dickerson, Jr.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.-64.348

1                   La presente invención se refiere a la manufactura  
de vidrio sódico-cálcico. El vidrio sódico-cálcico ha sido  
bien conocido durante siglos e, históricamente, se ha fabri-  
cado mezclando conjuntamente carbonato sódico como fuente de  
5                    $\text{Na}_2\text{O}$  fundente, caliza (carbonato sódico) como óxido estabi-  
lizador, y arena (como formador de vidrio), junto con peque-  
ñas cantidades de los demás ingredientes, tales como colo-  
rantes, agentes para eliminar burbujas, modificadores, etc.

10                   El uso de "tandas húmedas" en las tandas de vidrio  
sódico-cálcico se ha usado durante muchos años, y generalmen-  
te emplea intentos para nodulizar o granular los materiales  
de alimentación de la tanda humedeciendo los ingredientes  
mezclados, con agua o soluciones acuosas de cáustico. Cuan-  
do se emplea cáustico acuoso como ingrediente para tandas  
15                   húmedas, normalmente se usa en cantidades relativamente pe-  
queñas, en comparación con el carbonato sódico, en la tan-  
da; el carbonato sódico proporciona la cantidad principal  
del contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  fundente en el producto de vidrio fi-  
nal.

20                   Se ha hecho reaccionar el cáustico con materiales  
de fuente de óxido de aluminio, para uso en la fabricación  
de vidrio, tal como se muestra en la patente de los EE.UU.  
3.846.143.

25                   El cáustico se ha empleado con la tanda total de  
vidrio (arena, caliza, ingredientes secundarios), tal como  
en las patentes de los EE.UU. 3.573.887 y EE.UU. 3.542.534.

30                   Se cree que la técnica considerada como más perti-  
nente, en lo que respecta a hacer reaccionar cáustico con  
un ingrediente en una formulación de tanda de vidrio, como  
en la presente invención, es la técnica tal como la que se

1 muestra en las patentes de los EE.UU. 3.726.697, 3.573.887  
y 3.630.673.

5 En la patente de los EE.UU. 3.726.697 se enseña  
que se hace reaccionar un hidróxido de metal alcalino con  
un material de fuente de óxido de metal alcalinotérreo,  
en un material de tanda de vidrio granulado. También en-  
seña la patente que los gases de chimenea procedentes del  
depósito de fusión de vidrio se pueden usar para secar  
los gránulos de la tanda de vidrio.

10 En la patente de los EE.UU. 3.573.887 se enseña  
que se hace reaccionar un hidróxido de metal alcalino  
con un material de fuente de óxido de metal alcalinotérreo,  
en una mezcla de tanda de vidrio a la que se pone  
en una forma alargada y se pasa directamente a través de  
15 un fundidor, para formar una hebra continua de vidrio fundido.

En la patente de los EE.UU. 3.630.673 se enseña  
que la reacción de hidróxido de metal alcalino (p.ej.  
NaOH) con un material de fuente de óxido de metal alcali-  
notérreo (p.ej.  $\text{CaCO}_3$ ) da un producto que tiene la fórmula  
20  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{OH})_4$ , que es útil en un material de tanda de vidrio.

Otras patentes ilustrativas del estado de la técnica  
en esfuerzos para preparar tandas mejoradas de vidrio  
25 (tal como por nodulización o granulación) son, por ejemplo,  
las patentes de los EE.UU. 3.545.988, EE.UU. 3.489.578,  
EE.UU. 3.001.881, EE.UU. 3.234.034, y 3.081.180.

Para un tratado conciso, relativamente reciente,  
sobre la fabricación comercial de vidrios, incluyendo  
30 do los vidrios sódico-cálcicos, se sugiere que se consul-

1 te la Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología química, vol.  
10, 1966.

5 También se conoce el precalentamiento de materia-  
les de tanda de vidrio en su trayecto al recipiente de fu-  
sión, usando gas de chimenea caliente, como se muestra,  
p.ej., en las patentes de los EE.UU. 3.172.648 y EE.UU.  
3.459.411. En la práctica real se halla que es difícil evi-  
10 tar la clasificación de partículas cuando el material de  
tanda de vidrio se pasa en contracorriente a través del  
flujo de gas caliente, ya que el gas tiende a arrastrar  
las partículas pequeñas más que las partículas grandes, y  
puede separar material fino del material de tanda de vi-  
drio.

15 En la preparación de material de tanda de vi-  
drio en la que se hace reaccionar un hidróxido acuoso de  
metal alcalino con un material de fuente de óxido de me-  
tal alcalinotérreo, es difícil asegurar una reacción com-  
pleta cuando hay otros materiales presentes, debido a que  
20 algo del hidróxido acuoso de metal alcalino reviste al otro  
material, y no está en contacto con una cantidad del mate-  
rial de fuente de óxido de metal alcalinotérreo suficiente  
para asegurar una reacción completa. Por otra parte, si la  
reacción entre el hidróxido de metal alcalino y el material  
de fuente de óxido de metal alcalinotérreo se lleva a su  
25 terminación antes de mezclar con los otros materiales de  
tanda de vidrio, es difícil asegurar luego que el produc-  
to de reacción esté uniformemente distribuido entre las  
otras partículas. La reacción del hidróxido acuoso de me-  
tal alcalino y la fuente de óxido de metal alcalinotérreo  
30 se lleva a su terminación eliminando agua a medida que se

1 calientan los reaccionantes; la reacción se invierte algo  
si se vuelve a añadir agua al producto de reacción, volviendo  
do a formar así algo de hidróxido de metal alcalino.

5 Sería un procedimiento bastante tedioso y consu-  
midor de energía el hacer reaccionar completamente el hidró-  
xido de metal alcalino con el material de fuente de óxido  
de metal alcalinotérreo, para obtener un producto de reac-  
ción sustancialmente seco (es decir, que no tenga esencial-  
mente nada de hidróxido de metal alcalino sin reaccionar),  
10 mezclar luego el producto de reacción con los restantes in-  
gredientes de la tanda de vidrio, añadir agua para permitir  
la nodulización (lo que invertiría la reacción por hidrólisis),  
y volver a calentar luego los nódulos a una temperatu-  
ra suficiente para no solo secar los nódulos, sino también  
15 volver a conseguir la reacción completa del hidróxido de me-  
tal alcalino y material de fuente de óxido de metal alcali-  
notérreo.

Hay necesidad de un procedimiento por el que la  
reacción del hidróxido de metal alcalino y el material de  
20 fuente de óxido de metal alcalinotérreo se pueda llevar has-  
ta terminación de manera sustancialmente uniforme por todo  
el material de tanda total de vidrio, al tiempo que se re-  
duzcan los requisitos de energía. También hay necesidad de  
un método mejorado para preparar nódulos que no decrepiten,  
25 de tanda de vidrio, de composición uniforme. También hay ne-  
cesidad de conservar la energía térmica y de reducir los re-  
quisitos de energía eléctrica en el procedimiento global de  
preparar los nódulos y en la fusión de los nódulos para for-  
mar vidrio fundido. Hay una necesidad adicional de disminuir  
30 la contaminación de la atmósfera ambiente que se encuentra

1 normalmente en las operaciones de fabricación de vidrio,  
cuando la materia en partículas es arrastrada de la opera-  
ción de fusión por gases que fluyen desde la operación de  
fusión.

5 La invención estriba en un procedimiento para pre-  
parar un material de tanda de vidrio nodulizado, adecuado  
para manufactura de vidrio, que comprende las etapas en se-  
cuencia de hacer reaccionar hidróxido acuoso de metal alcali-  
10 no, fundido y concentrado, con un material de fuente de  
óxido de metal alcalinotérreo, mezclándolos a una tempera-  
tura comprendida entre 80°C y 160°C, para formar así una sus-  
pensión acuosa que contiene el producto de reacción así for-  
mado, mezclar con la suspensión acuosa así formada una mez-  
cla de material de fuente de óxido de metal alcalinotérreo  
15 y sílice, para obtener una distribución sustancialmente com-  
pleta de la suspensión acuosa por toda la mezcla, nodulizar  
la mezcla, y calentar los nódulos así formados a una tempe-  
ratura de al menos aproximadamente 145°C, durante un tiempo  
suficiente para secar sustancialmente los nódulos y hacer  
20 reaccionar de forma sustancialmente completa el hidróxido  
de metal alcalino.

La invención estriba también en un método para re-  
cuperar energía de calor sensible y finos arrastrados, de  
gases efluentes que salen de una operación de fusión de tan-  
25 da de vidrio, que comprende las etapas de poner en contacto  
dichos gases de salida, íntimamente, con un material de tan-  
da de vidrio nodulizado que contiene el producto de reacción  
de un hidróxido de metal alcalino y al menos una fuente de  
óxido de metal alcalinotérreo, pasar luego los gases de sa-  
30 lida a través de un intercambiador de calor, para proporcio-

1 nar la transmisión de energía de calor sensible de los gases de salida al hidróxido de metal alcalino, antes de la reacción entre el hidróxido de metal alcalino y el material de fuente de óxido de metal alcalinotérreo.

5 En toda la presente exposición, la expresión "vidrio sódico-cálcico" se referirá a vidrio preparado fundiendo juntas las cantidades requeridas de:

- 10 (a) Un material formador de vidrio, que es, principalmente, un material de fuente de sílice, pero que puede contener pequeñas cantidades de otros materiales de fuente de óxido metálico, e impurezas;
- 15 (b) un material de fuente de óxido estabilizador, que es, principalmente, un material de fuente de óxido de metal alcalinotérreo que suministrará CaO y/o MgO en el producto de vidrio final, pero que puede contener pequeñas cantidades de otros óxidos metálicos e impurezas;
- 20 (c) un material de fuente de óxido de metal alcalino fundente, que es, principalmente, un hidróxido de metal alcalino que produce contenidos de óxido de metal alcalino en el producto de vidrio final, pero que también puede comprender impurezas y pequeñas cantidades de otros compuestos de metal alcalino que producen óxidos de metal alcalino, tal como carbonato sódico y cloruro sódico (presentes con sulfonato de Na en la "torta de sal");
- 25
- 30 (d) agentes para eliminar burbujas y/o agentes mo-

1                   dificadores que producen contenidos de óxido  
                  metálico en el producto de vidrio final, tal  
                  como sulfatos, nitratos, peróxidos, cloratos,  
5                   haluros, percloratos, sales amónicas, y simila-  
                  res. Uno de los agentes para eliminar burbu-  
                  jas más comúnmente usados en la preparación  
                  de vidrios sódico-cálcicos es el sulfato só-  
                  dico, que desprende  $SO_3$  gaseoso.

                  Con la expresión "cantidades requeridas" se quiere  
10                  decir cantidades que sean adecuadas para preparar un produc-  
                  to de vidrio tal como los vidrios sódico-cálcicos disponi-  
                  bles en el comercio. En tales vidrios, el contenido de  $SiO_2$   
                  (formador de película) está generalmente comprendido entre  
                  aproximadamente 60 y aproximadamente 85% (en peso), el óxi-  
15                  do de metal alcalino (óxido estabilizador) está generalmen-  
                  te entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20%, y los  
                  otros óxidos metálicos (modificadores, colorantes, etc), es-  
                  tán generalmente entre aproximadamente 1 y aproximadamente  
                  5%.

20                   En la práctica de la invención, la cantidad reque-  
                  rida de hidróxido de metal alcalino (como solución acuosa  
                  de concentración al menos igual a 52%, por lo general apro-  
                  ximadamente 58% a 75%) se calienta hasta una temperatura  
                  comprendida entre 80°C y 140°C, y se hace reaccionar con al  
25                  menos una porción (generalmente 10% a 100%) del material de  
                  fuente de óxido de metal alcalinotérreo, durante un periodo  
                  de tiempo (generalmente de aproximadamente 10 minutos a va-  
                  rias horas), para proporcionar una suspensión relativamente  
                  espesa.

30                   A la suspensión se añaden cuidadosamente, con mez

1 clado a fondo, los restantes materiales de tanda de vidrio,  
que incluyen cualesquiera materiales de fuente de óxido de  
metal alcalinotérreo que no se hayan empleado ya en la sus-  
pensión, el material de fuente de sílice, y cualesquiera  
5 modificadores o agentes para eliminar burbujas deseados.  
Tal mezcla cuidadosa a fondo es necesaria para evitar una  
distribución desigual de los ingredientes de la suspensión  
por todo el material de tanda.

Para asegurar una mezcla a fondo y obtener una  
10 distribución uniforme de la suspensión por todo el material  
de tanda, se prefiere que: 1. los materiales de tanda se  
mezclen previamente y a fondo, antes de mezclar con la sus-  
pensión; 2. la suspensión se añada a una porción de los ma-  
teriales de tanda, y luego se pueden añadir a eso los res-  
15 tantes materiales de tanda; y 3. la mezcla de los materia-  
les de tanda con la suspensión se haga lentamente o por eta-  
pas, para mezclar sustancialmente a fondo cada porción an-  
tes de la adición de la porción subsiguiente.

Los materiales de tanda mezclados a fondo, aún lo  
20 bastante húmedos para aglomeración, se nodulizan de cual-  
quier manera conveniente. Un nodulizador de disco inclina-  
do rotatorio es particularmente aplicable, debido a que a  
medida que los nódulos se forman y se hacen más grandes por  
aglomeración, los nódulos más grandes migran al perímetro  
25 exterior, donde voltean al exterior, y los nódulos más pe-  
queños permanecen en el disco, entrando en contacto con más  
mezcla de tanda y creciendo por más aglomeración. Se pueden  
emplear otros dispositivos nodulizadores o volteadores, tal  
como un recipiente de horno rotatorio. En esta etapa, los  
30 nódulos aún contienen algo de agua, y por tanto no se ha al-

1 canzado la reacción completa de los compuestos de metal al-  
calino para obtener productos anhidros con el material de  
fuente de óxidos de metal alcalinotérreo. El producto de  
reacción anhidro principal es  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{OH})_4$ , como se enseña  
5 en la patente de los EE.UU. 3.630.673.

Es este producto anhidro, obtenido haciendo reac-  
cionar el hidróxido de metal alcalino y el material de fuen-  
te de óxido de metal alcalinotérreo, el que se desea que es-  
té uniformemente dispersado por todo el nódulo de tanda de  
10 vidrio, donde sirve de aglutinante fuerte, así como de fuen-  
te principal del contenido de óxido de metal alcalino en el  
producto de vidrio final.

Los nódulos, que aún contienen algo de agua, aún  
no han alcanzado el punto en que se han conseguido los nódu-  
15 los fuertes deseados, pero son lo bastante fuertes para se-  
guir manipulándolos en una operación de secado. Los nódulos  
se someten a calor para eliminar el agua y llevar a termina-  
ción la reacción del hidróxido de metal alcalino. El secado  
se hace conveniente y preferiblemente usando el calor sensi-  
20 ble contenido en gases efluentes de la operación de fusión  
del vidrio, para ayudar a recuperar energía térmica y con-  
tenido de productos químicos en la corriente efluente, que  
de lo contrario se podrían emitir a la atmósfera. La tempe-  
ratura a que se llevan los nódulos para efectuar un secado  
25 completo es al menos aproximadamente  $145^\circ\text{C}$  (el punto de ebu-  
llición aproximado del cáustico al 52%). Preferiblemente,  
la temperatura de los nódulos se lleva a aproximadamente  
 $318^\circ\text{C}$  o más (el punto de fusión aproximado del cáustico an-  
hidro). Si los nódulos no se secan sustancialmente a fondo  
30 y el hidróxido de metal alcalino no se hace reaccionar de

1 forma sustancialmente completa, entonces puede haber decre-  
pitación de los nódulos y ataque cáustico del revestimien-  
to refractario del horno de vidrio. La decrepitación tiene  
5 lugar cuando el agua se convierte instantáneamente en vapor  
de agua a medida que el nódulo llega al fundidor, y puede  
tener lugar en el alimentador al fundidor cuando los nódu-  
los entran en contacto con los gases efluentes, extremada-  
mente calientes, o puede tener lugar cuando los nódulos hú-  
medos entran en contacto con el vidrio fundido, creando así  
10 "finos" que pueden ser barridos del recipiente por los ga-  
ses efluentes.

Los nódulos se pueden almacenar para posterior  
uso, si se desea, o se pueden alimentar directamente, por  
un conducto, a un horno de fusión de vidrio. Preferiblemen-  
15 te, los nódulos se alimentan al fundidor en contracorriente  
con los gases efluentes calientes, para lavar los conteni-  
dos químicos (finos, gases reactivos, etc) de los gases y  
recuperar la energía térmica. La recuperación de la energía  
térmica de esta forma no solo evita sustancialmente el des-  
20 perdicio de calor sensible, sino que también da ahorros de  
energía en el propio fundidor, por tener los nódulos preca-  
lentados a medida que entran en el fundidor.

El lavado de los contenidos químicos en el efluen-  
te, de los gases efluentes, es una ventaja importante, espe-  
25 cialmente cuando están presentes gases molestos para elimi-  
nar burbujas, tales como  $\text{SO}_3$  ó  $\text{NO}_3$ . El contenido de metal  
alcalino y metal alcalinotérreo en los nódulos de la presen-  
te invención es capaz de reaccionar con gases eliminadores  
de burbujas, recirculándolos así al horno. Una vez estable-  
30 cida esta pauta de recirculación, se puede continuar la ope-

1 ración empleando solo pequeñas cantidades de "complemento"  
de agente para eliminar burbujas, en la preparación de la  
tanda.

5 Aparte del contenido de calor lavado de los gases  
efluentes que salen del horno mediante la alimentación en  
contracorriente de los nódulos a través de los gases, y el  
uso de los gases efluente calientes para obtener el secado  
y la reacción durante la operación de nodulización, el calor  
10 restante en los gases efluente se emplea convenientemente,  
si se desea, para precalentar cualquiera de los materiales  
de partida. Por ejemplo, si el hidróxido acuoso de metal al-  
calino se ha quedado lo suficientemente frío para hacer que  
se "congele", el calor de los gases del horno se puede usar  
para precalentar el hidróxido metálico.

15 Será fácilmente evidente que el método antes es-  
quematizado se puede variar algo, dependiendo de que la ope-  
ración se haya de efectuar continuamente, discontinuamente,  
o por tandas continuas. El tipo y tamaño del equipo empleado  
dependerá también del tipo de operación que se desee, así  
20 como de la velocidad de producción deseada. Por ejemplo, se  
puede desear el empleo de un "depósito amortiguador" o "de-  
pósito de retención" entre el nodulizador y el horno, para  
prever situaciones en que pueda ser necesario hacer más len-  
to, detener o regular de otra forma el flujo de nódulos al hor-  
25 no. Se puede desear el empleo de una derivación, con la que  
se pueda desviar el flujo de nódulos para hacer más lento o  
detener el flujo al horno.

30 Como se ha discutido antes, una de las ventajas de  
la presente invención es que el hidróxido de metal alcalino  
se hace reaccionar de forma más completa, y está distribuido

1 más uniformemente por todo el nódulo de la tanda. Al for-  
mar una suspensión del hidróxido de metal alcalino y al me-  
nos una buena porción del material de fuente de óxido de me-  
tal alcalinotérreo, estos dos reaccionantes se combinan ho-  
5 mogéneamente y se hacen reaccionar algo entre sí. La reac-  
ción no es completa en esta etapa debido a la presencia de  
agua. Esta mezcla homogénea se combina luego con los restan-  
tes materiales de tanda, de manera que el agua, necesaria  
para la aglomeración de la tanda en nódulos, está uniforme-  
10 mente distribuída sobre las partículas sólidas, y sin embar-  
go el agua lleva tanto contenido de metal alcalino como con-  
tenido de metal alcalinotérreo. A medida que el material de  
la tanda nodulizado se calienta hasta una temperatura lo bas-  
tante alta para llevar a terminación la reacción del hidróxi-  
15 do de metal alcalino, el agua se expulsa y se evita la reac-  
ción inversa (hidrólisis).

No se desea que la invención esté limitada en for-  
ma alguna por la siguiente hipótesis, y se ofrece solo como  
posible explicación de los buenos resultados obtenidos al ha-  
20 cer reaccionar y secar simultáneamente a alta temperatura.  
Se postula que si el secado se realiza a una temperatura por  
debajo de la temperatura máxima a la que tiene lugar la hi-  
drólisis del producto de reacción, los reaccionantes se pue-  
den quedar secos sin haber reaccionado completamente, y esto  
25 dejaría hidróxido de metal alcalino sin reaccionar, y ello  
es indeseable. Sin embargo, si el secado se hace a una tem-  
peratura por encima de aquella a la que puede tener lugar la  
hidrólisis, entonces la reacción del hidróxido de metal alca-  
lino es completa, y no hay sustancialmente nada de hidróxido  
30 de metal alcalino sin reaccionar presente en el nódulo seco.

1 Otra forma de explicar la reacción es postular  
que a temperaturas lo bastante altas para que lleguen, o al  
menos se aproximen, al punto de ebullición del cáustico acuoso,  
5 el agua se expulsa, concentrando así el cáustico y llevando  
hacia su terminación la reacción del cáustico con el  
material de fuente de óxido de metal alcalino; dado que el  
agua se expulsa como vapor de agua a medida que se desprende  
del cáustico, se evita la tendencia del producto de reacción  
a hidrolizarse.

10 El producto de reacción del hidróxido de metal  
alcalino y el material de fuente de óxido de metal alcalino  
térreo es un "cemento", para el nódulo de la tanda, más fuerte  
que lo es el hidróxido de metal alcalino secado sin reaccionar,  
y esto es otra ventaja respecto a tener el hidróxido de metal  
15 alcalino completamente reaccionado.

Las realizaciones descritas a continuación son para ilustrar la  
práctica de la presente invención, pero será fácilmente evidente  
para los que la lleven a la práctica que se pueden hacer variaciones  
de las realizaciones sin salir de la invención descrita y reivindicada.  
20 El hidróxido de metal alcalino, a veces denominado aquí "cáustico",  
es generalmente NaOH, pero puede contener a veces pequeñas cantidades  
de otros hidróxidos de metal alcalino. Las concentraciones del  
cáustico acuoso pueden ser de 52% a 75%, preferiblemente de 58% a  
75%, más preferiblemente de 70% a 75%.

Entre los materiales de fuente de óxido de metal alcalinotérreo  
se incluyen, principalmente, caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), cal ( $\text{CaO}$ ),  
dolomita ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), dolomita calcinada ( $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ ),  
30  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ , o mezclas de dos

1 o más de ellos; el material de fuente puede estar deshidra  
tado o sin deshidratar, pero preferiblemente está relativa  
mente seco. También se pueden derivar contenidos de metal  
5 alcalino y/o metal alcalinotérreo de minerales tales como  
feldespato, sienita, baritas, torta de sal, y similares.  
Otros ingredientes secundarios pueden ser otros compuestos  
metálicos de, p.ej., hierro, selenio o cobalto.

Ordinariamente, la porción principal del conteni  
do de metal alcalinotérreo en el producto de vidrio final  
10 es calcio, y la porción principal del contenido de metal  
alcalino es sodio.

El dibujo adjunto, Figura 1, es un diagrama de  
procesos que muestra una realización, en general, de la pre  
sente invención para fabricar material de tanda de vidrio  
15 nodulizado.

En dicho diagrama

A = Recipiente de suspensión

B = Mezclador

C = Nodulizador

20 D = Gas

E = Calentador

F y F' = Gas

G = Recipiente para fusión

25 Los porcentajes que existen en el dibujo son los  
siguientes de arriba a abajo

25% de caliza

75% de caliza

100% de dolomita

60% de arena

30 60% de ingredientes secundarios

1                   40% de arena

                  40% de ingredientes secundarios. El diagrama mues-  
tra la adición de NaOH acuoso, precalentado a aproximadamen-  
te 80-90°C, suministrado a un depósito de suspensión en el  
5                   que se mezcla con 25% de la cantidad total deseada de cali-  
za. La mezcla se lleva a aproximadamente 110 a 140°C, con  
mezcla, y forma una suspensión acuosa que contiene el pro-  
ducto de reacción,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{OH})_4$ , junto con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (cal apaga-  
da),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (que se forma) y probablemente una pequeña can-  
10                   tidad de NaOH y  $\text{CaCO}_3$  sin reaccionar. Luego se transfiere la  
suspensión a un mezclador, en el que se le añade una mezcla  
que contiene 75% de la caliza deseada, 100% de la dolomita  
deseada, 60% de la arena deseada, y 60% de los ingredientes  
secundarios deseados. Tras unos pocos minutos de mezcla para  
15                   asegurar una buena distribución de la suspensión por toda la  
mezcla, el 40% restante de la arena y el 40% restante de los  
ingredientes secundarios se mezclan allí a fondo, y se conti-  
núa mezclando durante unos pocos minutos, para asegurar una  
buena distribución de la suspensión. En este punto la mezcla  
20                   es granosa, húmeda y nodulizable, y se introduce en un disco  
inclinado rotatorio para nodulizar, y para empezar el calen-  
tamiento y secado. Los nódulos que salen del nodulizador (ge-  
neralmente aún un poco húmedos) se pasan luego por un ciclo  
de calentamiento, para alcanzar una temperatura de al menos  
25                   aproximadamente 145°C, de preferencia al menos aproximada-  
mente 318°C, para obtener una reacción sustancialmente com-  
pleta del NaOH y para secar a fondo los nódulos. Conveniente  
y preferiblemente, el calentamiento y secado se hacen con ga-  
ses efluentes calientes que salen del horno de fusión del vi-  
30                   drio, para recuperar calor de los gases, para lavar conteni-

1 dos químicos arrastrados de los gases, y para proporcionar  
nódulos precalentados al horno.

Los nódulos que han reaccionado, secos, son ade-  
cuados para alimentar directamente al recipiente de fusión.  
5 Preferiblemente, la alimentación se hace de tal manera que  
los gases efluentes calientes que salen del recipiente de  
fusión entren en contacto con los nódulos, para retirar por  
lavado los finos arrastrados que llevan los gases efluentes,  
y para recuperar el calor sensible de los gases efluentes.

10 Se halla que los nódulos son fuertes y no decre-  
pitan cuando entran en contacto con gases efluentes calien-  
tes o cuando entran en contacto con material fundido en el  
recipiente de fusión. Se halla que el producto de vidrio fi-  
nal resultante es homogéneo y de gran calidad, y contiene  
15 muchas menos imperfecciones (burbujas, estriás, granos, etc)  
que cuando el material de tanda de vidrio usual se mantiene  
en el fundidor durante el mismo periodo de tiempo.

#### Ejemplo 1

Se prepara una suspensión mezclando y calentando  
20 a 110°C aproximadamente 12,8 kg de NaOH, aproximadamente  
5,3 kg de H<sub>2</sub>O y aproximadamente 6,9 kg de caliza (CaCO<sub>3</sub>) fi-  
na.

Se dispone un mezclador que contiene aproximadamer-  
te 3,0 kg de caliza fina, aproximadamente 8,8 kg de dolomi-  
ta, aproximadamente 35,3 kg de arena (sílice), aproximadamer-  
25 te 264 gramos de barita, aproximadamente 131 gramos de torta  
de sal (sulfato sódico de calidad técnica) y aproximadamente  
21 gramos de otros ingredientes secundarios. Los materiales  
del mezclador se mezclan a fondo. El mezclador empleado es  
30 un tipo de cuba rotatoria con paletas estáticas.

1            Luego se añade la suspensión a los materiales mez-  
clados en el mezclador, y se mezcla a fondo para que todos  
los materiales estén de forma sustancialmente uniforme en  
contacto con la suspensión.

5            Luego se añaden a la mezcla los siguientes mate-  
riales previamente mezclados: aproximadamente 23,5 kg de  
arena, aproximadamente 176 gramos de baritas, aproxima-  
mente 87 gramos de torta de sal, y aproximadamente 16 gra-  
mos de otros ingredientes secundarios. Todos los ingredien-  
10            tes se mezclan a fondo, para asegurar un contacto sustan-  
cialmente uniforme de la suspensión con todos los materia-  
les.

15            La mezcla húmeda se voltea luego en un disco in-  
clinado rotatorio, donde queda nodulizada. Los nódulos así  
formados se ponen en contacto con gases efluentes calientes  
procedentes de una operación de horno de vidrio, separando  
así por lavado los finos arrastrados y el calor sensible  
del gas efluente. La puesta en contacto con el gas efluente  
caliente se hace convenientemente en un recipiente del tipo  
de lecho móvil. Los nódulos quedan calentados a una tempera-  
20            tura por encima de aproximadamente 145°C y los gránulos que  
dan secos, y el cáustico queda reaccionado de forma sustan-  
cialmente completa, como lo muestra el análisis.

25            Los nódulos que han reaccionado, secos, se alimen-  
tan luego a un dispositivo alimentador, para subsiguiente  
transporte a un recipiente de fusión. En el dispositivo ali-  
mentador los gránulos se precalientan por ponerlos en contac-  
to con gases efluentes calientes procedentes de la operación  
de fusión; esto recupera la energía de calor sensible y los  
30            finos arrastrados llevados por los gases efluentes proceden

1 tes de la operación de fusión. Se halla que los nódulos,  
transportados luego al fundidor, quedan fundidos de forma  
sustancialmente homogénea, a un producto de vidrio fundido  
de gran calidad, exento de tandas, en significativamente me  
5 nos tiempo y con menos requisitos de energía que la que nor  
malmente se requiere en los procedimientos de vidrio sódico-  
cálcico del comercio actualmente existentes.

En otros experimentos se halla que se pueden va-  
riar las condiciones y proporciones del ejemplo anterior sin  
10 salir de las ventajas obtenidas. El cáustico acuoso puede  
estar dentro del intervalo de concentración de 52% a 75%,  
preferiblemente de 58% a 75%, y más preferiblemente de 70%  
a 75%. El material de fuente de óxido de metal alcalinotér-  
reo puede contener más o menos material de fuente de MgO  
15 que el que se ilustra antes, pero se prefiere que el mate-  
rial de fuente de óxido de metal alcalinotérreo contenga una  
cantidad principal de material de fuente de CaO. En vez de  
caliza se puede usar caliza calcinada (cal), dolomita, dolo-  
mita calcinada (dolima), cal hidratada, dolima hidratada, u  
20 otras fuentes de los óxidos, hidróxidos o carbonatos de me-  
tales alcalinotérreos. La cantidad del material de fuente de  
óxido de metal alcalinotérreo que se usa en la preparación  
de la suspensión puede ser de 10% a 100% de la cantidad re-  
querida; el tanto por ciento que no se usa en este punto se  
25 añade después, junto con los restantes ingredientes de la  
tanda de vidrio. Los restantes materiales de la tanda de vi-  
drio se pueden añadir con relativa lentitud, añadir como in-  
crementos, o añadir por etapas, como en el ejemplo anterior;  
es importante, para obtener los mejores resultados, que los  
30 materiales de la tanda y la suspensión estén mezclados de

1 forma sustancialmente uniforme antes de que se haya reali-  
zado una cantidad sustancial de la reacción y del secado.  
Para adición por etapas, generalmente es conveniente y pre-  
ferido emplear de 40 a 60% de los materiales de tanda mez-  
5 clados en la primera etapa, y añadir luego la cantidad res-  
tante en la segunda etapa.

Aunque la presente exposición muestra preferencia  
por el uso del calor de los gases efluentes calientes proce-  
dentes de la operación de fusión, para calentar los nódulos,  
10 es fácilmente evidente que se puede usar calor procedente  
de otras fuentes.

A la luz de la anterior descripción, se verá que  
la presente invención estriba en un procedimiento nuevo pa-  
ra preparar nódulos de tanda de vidrio, donde sustancialmen-  
15 te todo el contenido de óxido de metal alcalino está presen-  
te como producto de reacción de hidróxido de metal alcalino  
y material de fuente de óxido de metal alcalinotérreo. Los  
nódulos de tanda de vidrio se preparan de tal manera que el  
producto de reacción de hidróxido de metal alcalino y mate-  
20 rial de fuente de óxido de metal alcalinotérreo está distri-  
buído de forma sustancialmente uniforme por todos los nódu-  
los. El calor residual de un material de tanda de vidrio se  
utiliza durante la operación de formación de nódulos, para  
alcanzar la reacción deseada entre el hidróxido de metal al-  
25 calino y el material de fuente de óxido de metal alcalinoté-  
rreo.

El calor residual que viene de la operación de fu-  
sión del vidrio se utiliza para precalentar los nódulos de  
la tanda, recuperando así energía térmica y reduciendo los  
30 requisitos de energía eléctrica para mantener la temperatura

1 deseada en el depósito de fusión.

La presente invención utiliza también los nódulos de tanda de vidrio, que se introducen en la operación de fusión, como lavadores de los finos arrastrados que están presentes en los gases calientes que salen de la operación de fusión de vidrio.

Estos y otros objetos se consiguen en la práctica de la invención según aquí se describe y reivindica.

10

### REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Procedimiento para preparar un material de tanda de vidrio nodulizado, adecuado para manufactura de vidrio, caracterizado por las etapas en secuencia de hacer reaccionar hidróxido acuoso de metal alcalino, fundido y concentrado, con un material de fuente de óxido de metal alcalinotérreo, mezclándolos a una temperatura comprendida entre 80°C y 160°C para formar así una suspensión acuosa que contiene el producto de reacción así formado, mezclar con la suspensión acuosa así formada una mezcla de material de fuente de óxido de metal alcalinotérreo y sílice, para obtener una distribución sustancialmente completa de la suspensión acuosa

30

1 por toda la mezcla, nodulizar la mezcla, y calentar los nú-  
dulos así formados a una temperatura de al menos aproximada-  
mente 145°C, durante un tiempo suficiente para secar sustan-  
cialmente los nódulos y hacer reaccionar de forma sustancial  
5 mente completa el hidróxido de metal alcalino.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-  
racterizado porque el hidróxido acuoso de metal alcalino, con-  
centrado, es una solución acuosa de hidróxido sódico con una  
concentración comprendida entre 58% y 75%.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª,  
caracterizado porque el material de fuente de óxido de metal  
alcalinotérreo se selecciona de entre óxidos, carbonatos e  
hidróxidos de magnesio o calcio.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, ca-  
racterizado porque el material de fuente de óxido de metal  
alcalinotérreo es predominantemente un material de fuente de  
óxido cálcico.

20 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-  
vindicações 1ª a 4ª, caracterizado porque los nódulos se  
calientan a una temperatura de al menos 318°C durante un tiem-  
po suficiente para secar sustancialmente los nódulos, y ha-  
cer reaccionar sustancialmente el hidróxido de metal alcali-  
no.

25 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura  
a que se hace reaccionar el hidróxido de metal alcalino con  
el material fuente de óxido de metal alcalinotérreo está com-  
prendida entre 110°C y 130°C.

30 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-  
racterizado porque la reacción del hidróxido de metal alca-

1 lino con el material de fuente de óxido de metal alcalinoté-  
rreo se efectúa durante un período de 10 minutos a varias ho-  
ras.

5 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-  
vindicações precedentes, caracterizado por la etapa de in-  
troducir ingredientes secundarios de tratamiento en dicha  
mezcla, que comprenden agentes para eliminar burbujas o mo-  
dificadores consistentes en sulfato sódico, feldespató, sie-  
nita, torta de sal, sulfato de bario, carbocita, baritas, com-  
10 puestos de cobalto, compuestos de selenio, decolorantes o  
tensioactivos.

15 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-  
vindicações precedentes, caracterizado porque la noduliza-  
ción se efectúa introduciendo la mezcla de material de tanda  
de vidrio en un disco inclinado rotatorio en el que el mate-  
rial se voltea y aglomera en nódulos discretos lo bastante  
grandes para migrar a la mitad inferior del borde exterior  
del disco.

20 10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-  
vindicações precedentes, caracterizado porque el material  
de tanda de vidrio nodulizado se pone en contacto íntimo con,  
y es calentado y secado por, los gases efluentes que salen  
de una operación de fusión de tanda de vidrio.

25 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, ca-  
racterizado porque al menos una porción de los ingredientes  
secundarios de tratamiento en el material de tanda de vidrio  
nodulizado comprende una cierta cantidad de sulfato de metal  
alcalino, la cual cantidad se suplementa subsiguientemente  
por reacción de una pequeña porción del contenido de metal  
30 alcalino en el material de tanda nodulizado, con el conteni-

1 do de  $SO_3$  en los gases efluentes que salen de una operación de fusión de tanda de vidrio, poniendo en contacto el material de tanda nodulizado con los gases residuales calientes que salen de una operación de fusión de tanda de vidrio.

5 12ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª que incluye las etapas de, mezclar con la suspensión acuosa una primera mezcla que comprende al menos una porción de una cantidad requerida de un material de fuente de óxido de metal alcalinotérreo, material de fuente de sílice, así como ingredientes secundarios de tratamiento deseados, donde el material de fuente de óxido de metal alcalinotérreo está en una cantidad que, cuando se añade a la cantidad usada para formar la suspensión, es suficiente para suministrar la cantidad requerida necesaria para formar un vidrio sódico-cálcico, estando el material de fuente de sílice en cantidad que suministre de 40 a 60 por ciento de la cantidad requerida necesaria para formar un vidrio sódico-cálcico, y estando la cantidad de ingredientes secundarios de tratamiento en cantidad que suministre de 40 a 60 por ciento de las cantidades requeridas necesarias para la formación de un vidrio sódico-cálcico, continuar mezclando la suspensión y dicha primera mezcla, mientras se suministra a la operación de mezcla una segunda mezcla que comprende los tantos por ciento restantes de las cantidades requeridas de material de fuente de sílice e ingredientes secundarios de tratamiento, continuar mezclando durante un periodo de tiempo, para asegurar sustancialmente una mezcla completa de los ingredientes de la tanda de vidrio, nodulizar la mezcla así formada de ingredientes de tanda de vidrio, y calentar los nódulos hasta una temperatura de al menos aproxima-

10

15

20

25

30

1 madamente 145°C, durante un tiempo suficiente para secar sus  
tancialmente los nódulos y hacer reaccionar sustancialmente  
el cáustico.

5 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12ª, ca  
racterizado porque, en la primera mezcla, el tanto por cien-  
to de la cantidad requerida de fuente de óxido de metal al-  
calinotérreo está comprendido entre 10 y 90, el tanto por  
ciento de la cantidad requerida de material de fuente de sí-  
lice está comprendido entre 40 y 60, y el tanto por ciento  
10 de las cantidades requeridas de ingredientes secundarios de  
procedimiento está comprendido entre 40 y 60.

15 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª,  
caracterizado por la etapa de hacer pasar los gases efluen-  
tes a través de un cambiador de calor para proporcionar trans-  
ferencia de energía calorífica sensible de los gases al hi-  
dróxido de metal alcalino antes de la reacción entre el hi-  
dróxido de metal alcalino y el material fuente de óxido de  
metal alcalino-térreo.

20 15ª.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-  
vindicações 1ª a 9ª, caracterizado por las operaciones de  
poner en contacto el material de tanda nodulizado con gases  
residuales calientes que salen de un recipiente de fusión  
con lo cual se recuperan cantidades valiosas de valor sen-  
sible y cantidades valiosas de productos químicos de dichos  
25 gases, transportar el material de tanda nodulizado a un re-  
cipiente de fusión discontinua de vidrio que opera a una tem-  
peratura suficiente para fundir el material de tanda de vi-  
drio, y poniendo en contacto los gases residuales calientes  
que salen del recipiente de fusión con cantidades adiciona-  
les de material de tanda de vidrio nodulizado que se trans-  
30

1 portan al recipiente de fusión discontinua.

5 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15ª, ca-  
racterizado porque los gases residuales, después de haber si-  
do puestos en contacto con el material de tanda nodulizado,  
se hacen pasar a través de un cambiador de calor con el fin  
de transferir calor sensible, llevado por el gas residual,  
al hidróxido de metal alcalino antes de que el hidróxido de  
metal alcalino sea hecho reaccionar con el material fuente  
de óxido de metal alcalino-térreo.

10 17ª.- Procedimiento para preparar un material de  
tanda de vidrio nodulizado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para  
los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de VEINTISEIS hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 JUN 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

20

25

30  
VAL.-

