

## 2.- CINÉTICA QUÍMICA DE LA ELABORACIÓN DEL VIDRIO Y TEMPERATURA DE "FUSIÓN" DE LA MEZCLA VITRIFICABLE DE MATERIAS PRIMAS

### 2.1.- LA "TEMPERATURA DE FUSIÓN"

Como ya ha quedado dicho, las materias primas previamente mezcladas y en las proporciones adecuadas que se introducen en el horno, flotan sobre un vidrio líquido contenido en la cuba del horno a temperaturas que pueden oscilar entre los  $1.400^{\circ}\text{C}$  y los  $1.600^{\circ}\text{C}$ . El contacto de esas materias primas con el vidrio hace que se calienten y a la vez inicien complicados procesos de reacción entre ellas mismas, entre ellas y el vidrio sobre el que flotan, así como de disolución simple con el mismo vidrio, para sufrir nuevas y posteriores reacciones.

Por otra parte, y dado que en los hornos de calentamiento por la parte superior (de combustión-radiación), se irradia energía hacia las materias primas que sobrenadan, una parte de estas se ve directamente calentada por esa radiación, con lo que sufren procesos fisicoquímicos conducentes a producir un vidrio líquido, que se incorpora también al ya existente en la cuba, pero de naturaleza distinta al anterior.

Finalmente, uno y otro se homogeneizan con toda la masa del vidrio que llena la cuba, formando un todo que es extraído por la parte opuesta y que constituye el vidrio final elaborado. De hecho, el vidrio saliente del horno es una mezcla de diferentes fases: líquidas, sólidas y gaseosas.

La fase líquida es la predominante, y está formada por una gran proporción (cuanto mayor, mejor) de vidrio líquido de composición igual a la del que se desea obtener. Se ve acompañada de pequeñas proporciones de otras fases líquidas de composiciones algo diferentes a la deseada, y por tanto con índices de refracción algo distintos, que dan lugar posteriormente, una vez enfriado el vidrio a la temperatura ambiente, a defectos de homogeneidad conocidos genéricamente como "ondas", "cuerdas", o términos similares.

Esta fase líquida dominante suele contener gases que se hallan como tales en fase gaseosa, formando burbujas de diversos tamaños, o bien disueltos en el vidrio líquido, saturándolo o no.

En el primer caso, esas burbujas gaseosas tienden a desprenderse del líquido por la acción de la gravedad, si bien su ascensión hacia la superficie es muy problemática dada la tensión superficial del vidrio a esas temperaturas (algo más de  $300 \text{ dinas/cm}$ ), así como su alta viscosidad (superior a los  $100 \text{ poises}$ ). Algunos autores sostienen que la probabilidad de que una burbuja de  $\text{CO}_2$ , por ejemplo, de menos de  $1 \text{ mm}$  de diámetro pueda desprenderse del vidrio durante su paso por la

cuba del horno es muy pequeña, y que la mayor parte saldrán del horno con él, deteriorando su homogeneidad y el aspecto final del vidrio obtenido.

En el segundo caso, los gases disueltos forman parte de la fase líquida, por lo que no deberían constituir ninguna heterogeneidad en sí mismos. Sin embargo, a medida que el vidrio se enfría, la solubilidad de muchos de estos gases va disminuyendo, por lo que tienden a desprenderse formando burbujas en fase gaseosa de aspecto igual al de las descritas en el párrafo anterior.

Estos gases suelen provenir, o bien del aire ocluido en las materias primas ( $O_2$ ,  $H_2O$  vapor y  $N_2$  fundamentalmente), o bien como consecuencia de las reacciones químicas ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $SO_x$ , etc.).

Aunque las reacciones químicas entre los componentes de la mezcla de materias primas empiezan a producirse a bajas temperaturas, lo hacen a velocidades tan bajas, que a pesar del interés teórico que puedan presentar y a la cantidad de bibliografía que sobre ellas se encuentra publicada, no nos merecen técnicamente el mínimo interés. *Kröger y Ziegler* [3] han publicado detallados estudios sobre el particular.

El  $CO_3Na_2$  en presencia de  $SiO_2$  inicia su reacción sobre los  $550^\circ C$ . Sin embargo el primer eutéctico líquido  $Na_2O.3SiO_2$  no se obtiene hasta los  $789^\circ C$ , y es a partir de ese momento que la velocidad de reacción empieza a tomar valores significativos. A partir de esa temperatura se van formando, gracias a distintas reacciones, diferentes fases líquidas de composiciones muy diversas. La tabla siguiente es ya un clásico en los estudios sobre la cinética de las reacciones químicas formadoras de vidrio.

Tabla 2.1.1

Temperatura $^\circ C$	Transformación
~600	$CO_3Na_2 + CO_3Ca \rightarrow (CO_3)_2CaNa_2$
<760	$2[(CO_3)_2CaNa_2] + 10SiO_2 \rightarrow 2[2SiO_2.Na_2O] + 6SiO_2.3CaO.Na_2O + 6CO_2$
~760	<i>Fusión peritética:</i> $6SiO_2.3CaO.Na_2O + 2SiO_2.Na_2O \rightarrow 3SiO_2.2CaO.Na_2O$
785	Fusión del eutéctico $3CO_3Na_2.2CO_3Ca$
790	Fusión del eutéctico $3SiO_2.Na_2O$
827-834	<i>Fusión peritética:</i> $3SiO_2.CaO.2Na_2O + SiO_2.Na_2O \rightarrow 3SiO_2.2CaO.Na_2O$
1.045	Fusión incongruente del $6SiO_2.3CaO.Na_2O$
1.125	Fusión incongruente del $5SiO_2.3CaO.4Na_2O$
1.141	Fusión incongruente del $3SiO_2.3CaO.Na_2O$
1.284	Fusión congruente del $3SiO_2.2CaO.Na_2O$
~1.450	Fusión congruente del $2SiO_2.2CaO.Na_2O$

La velocidad con que reaccionan los componentes de este sistema resulta marcadamente influida por efecto de los aditivos que se incorporan. *Kröger y*

*Marwan* [4] estudiaron sistemáticamente esta influencia sobre una mezcla base de partida, constituida por  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ ,  $\text{CO}_3\text{Ca}$  y cuarzo en la relación molar 1:1:6. La sustitución parcial del  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  por  $\text{CO}_3\text{K}_2$  o  $\text{CO}_3\text{Li}_2$  aumenta la velocidad de reacción. En resumidas cuentas, todos estos ensayos y experimentos llevan a concluir que la cinética química de estas combinaciones de sustancias es extremadamente compleja y nadie, hasta ahora, ha podido establecer relaciones cuantitativamente aceptables entre velocidad de reacción, composición de la mezcla vitrificable y temperatura. De la inmensa cantidad de bibliografía sobre el tema, sólo podemos extraer tres conclusiones técnicamente interesantes:

- 1ª) Desde el punto de vista industrial, puede considerarse que la velocidad de reacción de las materias vitrificables por debajo de los  $850^\circ\text{C}$  es prácticamente nula.
- 2ª) A partir de esa temperatura, la velocidad aumenta exponencialmente con ella, sucediéndose una serie de procesos de fusión.
- 3ª) A partir de los  $1.400 / 1.450^\circ\text{C}$  todas las materias están bajo la forma de *vidrio*.

Podríamos establecer un modelo simplificado en el que la velocidad, cualitativamente siguiera la curva que se describe en la Figura 2.1.1. De ella se deduce que si se somete a un calentamiento uniforme una masa de materias vitrificables, la temperatura variará prácticamente de la forma que se expresa, de manera semicuantitativa, en la Figura 2.1.2; es decir, se comporta casi como si se tratara de una "sustancia pura", que llegada a su punto de fusión, absorbe calor latente (sin aumento de temperatura) mientras coexistan las tres fases.

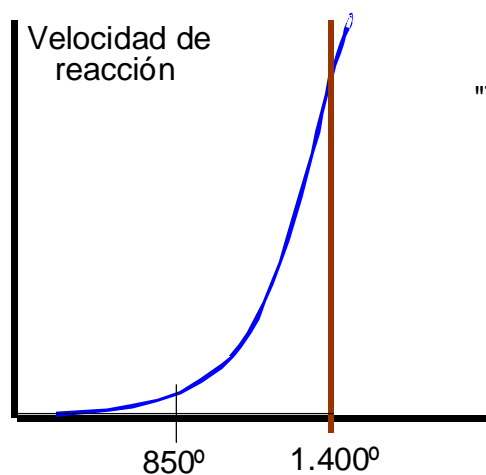


Figura 2.1.1

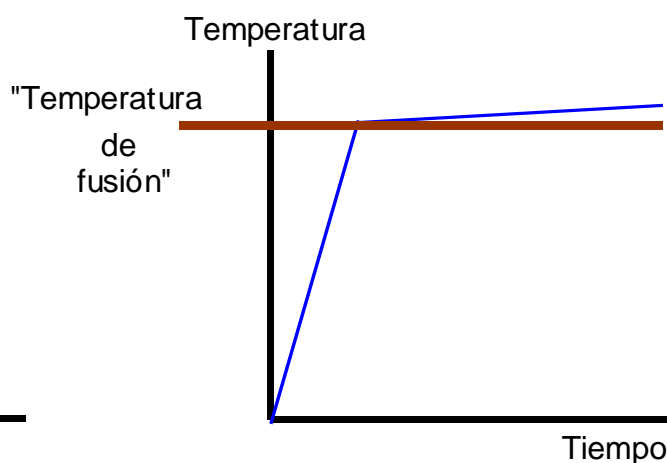


Figura 2.1.2

El valor de esa "temperatura de fusión" depende de la naturaleza química, y la proporción de las diferentes materias en presencia. Los ensayos realizados, de forma industrial por el autor [5], le inducen a establecer como temperatura "de fusión" para vidrios de bajo contenido en álcalis los  $1.420^\circ\text{C}$ . Para vidrios con

mayores porcentajes de óxidos alcalinos, se puede pensar entre los **1.390°C** y los **1.420°C**.

Veamos ahora cómo estas conclusiones pueden aplicarse a las materias primas que mezcladas, se introducen de manera continua en una horno de elaboración de vidrio.

Ya hemos dicho que esas reacciones químicas se producen, de manera general, en tres lugares distintos:

- I .- En la masa de las materias primas; por su calentamiento a temperaturas de fusión-reacción del  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , o del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , que en fase líquida atacan al  $\text{SiO}_2$ , y dan lugar a unos vidrios "primarios" o "ligeros" (de baja densidad, debida a su alto contenido en sílice; ver las propiedades de los vidrios).
- II - En la zona de *contacto-disolución-reacción* de esas materias primas con el vidrio caliente de la cuba.
- III.- Dentro de la masa del vidrio contenido en la cuba, que ha disuelto materias primas (carbonatos, sílice, etc.) que continúan reaccionando en la masa del vidrio (podríamos decir que en fase líquida), produciendo silicatos que se incorporan a esa masa.

En el primer caso (I), la inmensa mayor parte de los gases generados, se desprende libremente a través de las materias, hacia la atmósfera del laboratorio de combustión del horno. Por tanto, es una forma de fusión que aporta poco o nada a la formación de burbujas ocluidas en la masa vítrea. Bien es cierto que en contrapartida, el vidrio que se forma allí, y que suele quedar flotando sobre el baño, es de composición distinta a la del resto de la cuba, rico en sílice y creador de heterogeneidades en fase líquida, es decir, de "ondas" "cuerdas" o similares.

En el segundo (II), si las temperaturas de la superficie del vidrio son lo suficientemente elevadas (pongamos superiores a **1.450°C**), el calentamiento de las materias primas se hace con bastante rapidez, provocando en la "interfase" *materias primas-vidrio*, rápidas reacciones de descomposición y de reacción de los carbonatos en medio de sulfatos/sulfuros líquidos de baja tensión superficial, formando una espuma en la que se desprenden violentamente los gases que no tienen tiempo de disolverse en el vidrio, en tanto que la fase líquida de esa espuma se disuelve limpia, lisa y llanamente en la masa de la cuba, sin aportar fases heterogéneas. Podríamos decir, y así lo demuestran las experiencias realizadas en hornos eléctricos de fusión exclusivamente por contacto entre vidrio y materias primas (de "bóveda fría"), que este es el vidrio más puro que pueda obtenerse.

El tercer caso (III) se produce especialmente cuando las temperaturas de la superficie en contacto con las materias primas son bajas (inferiores a los **~1.450°C**) y el contenido en materias tensoactivas (particularmente, sulfatos y sulfuros) no es el correcto, con lo que la capa de espuma es muy tenue, y los carbonatos y sulfatos se disuelven fácilmente junto con los silicatos primarios en la masa del vidrio, donde

terminan de reaccionar, desprendiendo gases que, o se disuelven en ella, o simplemente forman burbujas que son arrastradas hacia la salida del horno.

El contenido en  $\text{SO}_4^{=}$  y su equilibrio con los reductores, que pueden pasarlo parcialmente a  $\text{S}^=$ , juegan en cada caso un papel importante para la obtención de un vidrio homogéneo, es decir, con la menor cantidad posible de fases distintas de la líquida dominante. Es decir, lo que suele entenderse comúnmente en el lenguaje de "los vidrieros" como un *vidrio bien afinado*. Por otra parte, en función de los contenidos de uno y otro anión, se obtendrá una interfase de disolución *materias primas-vidrio* que permitirá la más o menos rápida disolución de las materias en curso de reacción con ese vidrio de la cuba, y por lo tanto, una menor proporción de vidrio formado a partir de la *fusión directa* de esas materias por efecto de la radiación del laboratorio de combustión del horno.

Llamamos  $F_d$  al cociente de la masa de vidrio obtenida por fusión directa sobre la masa total producida. Evidentemente,  $0 < F_d < 1$ . Cuanto mayor sea este cociente  $F_d$ , mejor afinado y peor homogeneidad; y biceversa.

## 2.2 CALENTAMIENTO DE LA MEZCLA VITRIFICABLE EN EL HORNO

Las materias primas, convenientemente dosificadas y mezcladas, y con su humedad correspondiente para ser enhornadas, suelen denominarse genéricamente "mezcla o materia vitrificable". Cuando esta mezcla entra en el horno, a una temperatura ambiente (pongamos  $25^\circ\text{C}$ ), recibe por su parte superior la radiación térmica propia del laboratorio de combustión de este. Dicha radiación es absorbida por la superficie de la mezcla, que se calienta y transmite su calor a las capas inmediatamente inferiores, y así sucesivamente. Al cabo de un cierto tiempo, se habrá establecido en la masa vitrificable una distribución de temperaturas en su espesor, de tal suerte que las más altas serán las de superficie, y las más bajas las del centro.

Cuando la temperatura de superficie haya alcanzado el valor para el que la mezcla vitrificable inicia de forma rápida (figura 2.1.1) su paso a la fase líquida, la absorción de calor servirá para subir su temperatura, pero fundamentalmente para efectuar los cambios de fase y las reacciones correspondientes, ya descritas. A partir de ese momento, el aumento de temperatura de la superficie se realizará con más lentitud, y los cambios de fase y químicos prevalecerán. El fenómeno se asemejará al cambio de fase de una sustancia pura, tendiendo a mantenerse la temperatura constante en el que hemos denominado "punto de fusión".

Como ya se ha comentado, este "punto" no es una temperatura constante ni en el tiempo, ni para todas las mezclas vitrificables. No obstante para cada una de ellas, definida por la naturaleza de las sustancias que la componen, se mantiene dentro de unos límites bastantes estrechos, según se ha podido comprobar experimentalmente en multitud de casos, muchos de los cuales se hallan en la bibliografía especializada. De manera general, puede decirse que este "punto de fusión" es tanto más bajo cuanto mayor es el contenido en álcalis del vidrio a elaborar. Los datos experimentales de los que se dispone, muestran que dentro de

la gama de las mezclas vitrificables corrientemente usadas en la industria del vidrio plano o para envases, este punto puede oscilar entre un mínimo de 1.390°C para contenidos en álcalis del 14,5%, hasta los 1.450°C para contenidos del 12%.

También influyen sobre este valor las granulometrías de la arena, del carbonato sódico, y el contenido en sulfatos de la mezcla vitrificable, muy especialmente su contenido en sulfato sódico.

Veamos ahora cómo se distribuyen las temperaturas en la mezcla de materias primas enhornadas, en función de sus características físicas. Tomaremos los siguientes valores, propios de una mezcla bastante representativa:

<i>Temperatura de radiación del laboratorio de combustión:</i>	<i>1.585°C</i>
<i>Factor de emisividad del laboratorio sobre la mezcla:</i>	<i>0,8</i>
<i>Temperatura de las materias primas enhornadas:</i>	<i>25°C</i>
<i>Espesor de la mezcla enhornada:</i>	<i>100 cm</i>
<i>Conductividad térmica de la mezcla:</i>	<i>0,001 cal/cm.seg.°C</i>
<i>Densidad aparente de la mezcla:</i>	<i>1,8 g/cm<sup>3</sup></i>
<i>Calor específico aparente de la mezcla:</i>	<i>0,45 cal/g.°C</i>

Mediante la aplicación de las leyes de la transmisión del calor en régimen transitorio, se establecen las curvas de temperatura en el espesor de la capa de materias en función del tiempo transcurrido (ver la Figura 2.2.1).

**PENETRACIÓN DEL CALOR  
EN LA MEZCLA VITRIFICABLE**

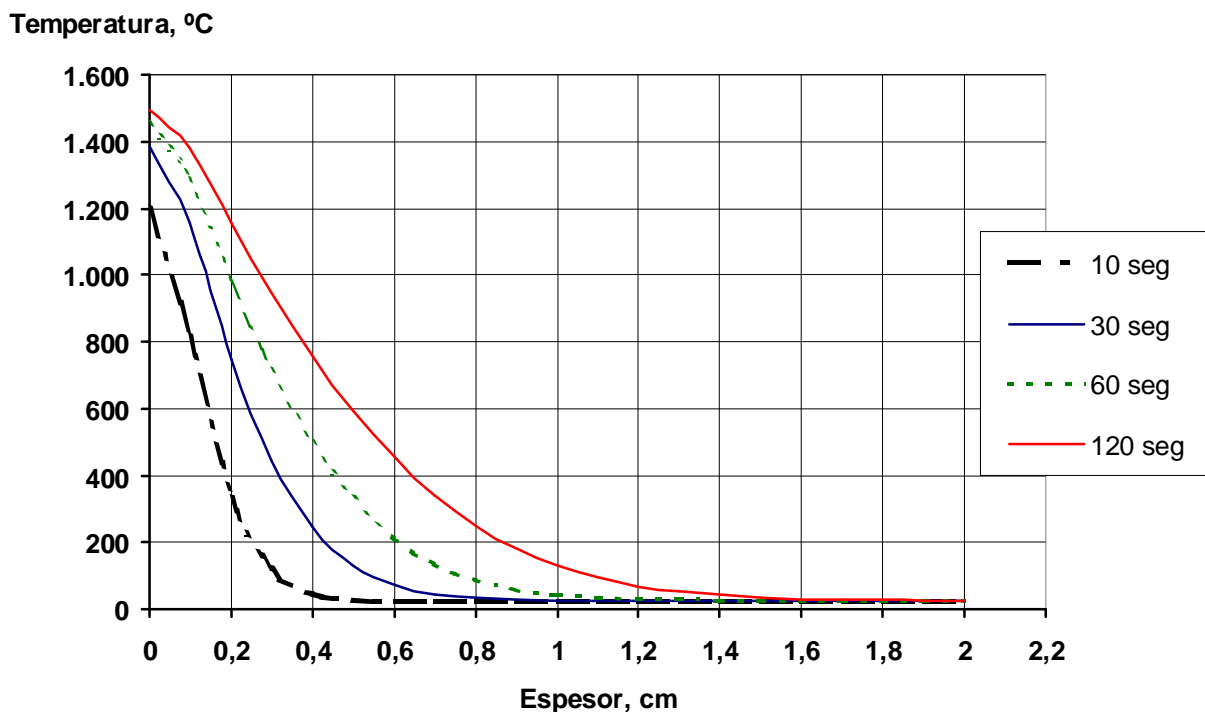


Figura 2.2.1

Las conclusiones más relevantes que pueden extraerse son:

- 1ª) La penetración del calor es muy lenta, debido a la baja conductividad del conjunto.
- 2ª) Durante los primeros *2 minutos* de tiempo, sólo un espesor de apenas *18 mm* se ve afectado.
- 3ª) A los *60 segundos*, la superficie de las materias ya ha alcanzado los **1.450°C**, con lo que ya se debe hallar en fase *vidrio líquido*, por lo que tenderá a desaparecer de esa superficie, dejando aflorar a las capas inferiores que se hallan a temperaturas por debajo de los **850°C** (~*3 mm* de profundidad).

En consecuencia, a los pocos segundos (entre *30 y 60 segundos*) de enhornar las materias, la superficie de estas se hallará en fase líquida dentro del margen de temperaturas de “fusión”, su viscosidad será tal que podrá escurrirse aflorando capas de pocos milímetros de espesor que alcanzarán sucesivamente la misma “temperatura de fusión” en pocos segundos, y así sucesivamente, con lo que la superficie expuesta a la radiación se hallará constantemente dentro de la zona de temperaturas que hemos definido como “temperatura constante de fusión”. Es como si se tratara de fundir un bloque sólido de una sustancia pura de baja conductividad térmica: a los pocos segundos su superficie se hallaría constantemente a la temperatura de fusión, con una fase líquida de pocos milímetros escurriéndose, dejando al descubierto la fase sólida que se encuentra debajo ... hasta desaparecer totalmente. La viscosidad que permita este escurrido es la que determinará el valor de esta temperatura de “fusión”, gracias a lo cual la superficie superior de la mezcla vitrificable, expuesta a la radiación directa del radiador de superestructura, presentará frente a esa radiación una temperatura “prácticamente constante”, a la que denominamos  $T_e$ .

Las diferentes medidas de temperaturas de superficie del baño de vidrio realizadas sobre hornos industriales muestran lo acertado de esta hipótesis, si bien discrepan en el valor exacto de la que llamamos “temperatura de fusión”. Todas ellas, no obstante, se encuentran entre los **1.390°C** y los **1.450°C**.

La parte inferior de la mezcla vitrificable enhornada también recibe calor, este proveniente de su contacto con el vidrio caliente sobre el cual flota. También las zonas en contacto con ese vidrio transmiten su calor a las capas inmediatamente superiores. Al cabo de un cierto tiempo, se habrá establecido en la masa vitrificable una distribución de temperaturas en su espesor, de tal suerte que las más altas serán las de superficie, y las más bajas las del centro. El paso de calor desde el vidrio a la masa de materias primas se realiza a través de un contacto establecido mediante una capa, a la que llamaremos “interfase”, sometida a altas temperaturas y por lo tanto en procesos rápidos de reacción. Estos procesos provocan el desprendimiento de gases (vapor de agua, pero sobre todo  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_x$ ) que no tienen fácil salida, ya que lo líquido de estas zonas y el estado de compactación de las materias pulvulentas, se lo impiden. Esto provoca un burbujeo o espuma en la interfase, cuyo espesor depende especialmente de la tensión superficial de los

líquidos que la forman. Como es fácil de comprender, el espesor de esta interfase espumosa es determinante del flujo de calor que pasa desde el vidrio líquido contenido en la cuba del horno y las materias primas enhornadas, y por ello, de la temperatura alcanzada por las materias que forman o rodean esta espuma. Si este flujo es bajo (mucha espuma, el vidrio que lame estas materias por la parte inferior se enfriará menos, y por lo tanto tenderá a alcanzar temperaturas más elevadas, favoreciéndose así un rápido calentamiento de la mezcla vitrificable en curso de reacción, con la consiguiente rápida reacción de todas las materias, con lo que los sulfatos y carbonatos no podrán disolverse como tales, favoreciendo la disolución de una espuma exenta de gases. La presencia en este caso de  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{S}^-$ , entre otras sustancias, es determinante para el valor de esta tensión superficial, y por ello, para el espesor de esta capa o interfase, como ya ha sido comentado anteriormente. Es decir, que cuanto más alta sea la temperatura del vidrio de la cuba en contacto con la mezcla vitrificable, menor será la probabilidad de disolución de materias conteniendo gases que se desprendan una vez disueltas. El “aislamiento” producido por la espuma formada como interfase es determinante de esa temperatura del vidrio, y esta a su vez de la tensión superficial de esta parte del vidrio, regulable gracias a un adecuado equilibrio de sustancias tensoactivas, siendo las más comunes los  $\text{SO}_4^-$  (tensoactivo positivo, rompedor de espumas) y  $\text{S}^-$  (relajador de la tensión y formador de espumas).

Estos razonamientos pueden ser válidos para mezclas vitrificables en las que la proporción de *calcín*<sup>1</sup> no supera el 25%. Cuando esta mezcla está formada por fuertes proporciones de vidrio roto, la teoría del “punto de fusión” de la mezcla no puede ser aplicada de la misma manera. Veamos por qué podemos, no obstante, aceptarle a este *calcín* un “punto de fusión” similar al de una mezcla vitrificable que proporcionaría un vidrio de idéntica composición química.

Una sustancia pura, al ser calentada por sus superficies, alcanza en estas la temperatura de fusión y pasa a la fase líquida rápidamente en espesores que, como ya vimos en el ejemplo anterior, dependen de sus características térmicas. Si la viscosidad de la fase líquida formada es baja, se escurre rápidamente y deja al descubierto superficies interiores del cuerpo que siguen el mismo proceso anterior. La superficie del cuerpo se mantiene a una temperatura constante e igual a la de fusión.

Si la sustancia no es pura y presenta una curva de *viscosidad-temperatura* determinada, como es el caso de los vidrios industriales, las capas superficiales se mantendrán absorbiendo la radiación que les llega hasta que su temperatura (su viscosidad) alcance un punto que permita el escurrido para dejar paso a la radiación sobre capas más profundas. La temperatura para la cual la sustancia presenta una viscosidad suficientemente baja como para dejar paso a capas inferiores más frías, podrá ser considerada como la temperatura “constante de fusión”, como ya hemos visto. De aceptarse esta hipótesis, la “temperatura de fusión” de una mezcla vitrificable, con cualquier proporción de *calcín*, dependería esencialmente de la

---

<sup>1</sup> Recordemos que la palabra *calcín* se refiere al vidrio roto recuperado

viscosidad del vidrio al que dará lugar. Este hecho no sólo no está reñido con la experiencia, sino que es un fenómeno avalado, al menos cualitativamente, por todas las experiencias obtenidas en hornos industriales:

*«Una disminución de la viscosidad en un vidrio permite, o bien aumentar la producción del horno a calidad de afinado constante, o mejorar esta calidad manteniendo la producción».*

La aplicación del modelo que se desarrolla en este estudio, basado entre otras cosas, en esta hipótesis, permite calcular estos incrementos de capacidad para un cambio de composición de vidrio determinada. Los valores calculados coinciden con gran exactitud con los hallados experimentalmente [6].

Atendiendo a los valores que industrialmente se observan en los hornos de vidrio, tendríamos que admitir que la viscosidad a partir de la cual el vidrio nuevo “se incorpora” al vidrio de la cuba se halla entorno a los *140 poises*. Este valor nos conduce a “temperaturas de fusión” similares a las ya comentadas para la mezcla vitrificable. En ejemplo del Capítulo I, esta temperatura sería de **1.411 °C**.

Hemos llamado  $F_d$  al cociente de la masa de vidrio obtenida por fusión directa sobre la masa total producida, y hemos dicho que cuanto mayor sea este cociente  $F_d$ , mejor afinado y peor homogeneidad; y biceversa. Pues bien, el valor de este cociente dependerá de la velocidad de disolución por la parte inferior de las materias primas.

### 2.3.- LA “ZONA DE HOMOGENEIZACIÓN” EN LA CUBA

Hemos visto que a causa del calentamiento directo de la masa vitrificable una parte del vidrio que se forma ( $F_d$ ) flota como un conjunto de vidrios “primarios” o “ligeros” (de baja densidad y alta viscosidad, debidos a su alto contenido en sílice; (ver Capítulo I §1, *Propiedades del Vidrio*), dando lugar a una fase líquida de lenta homogeneización con el resto de la masa contenida en la cuba y que de salir del horno dará lugar a vidrio heterogéneo (“lleno de cuerdas”). Para mitigar este efecto, tras la zona en la que las materias primas funden, se puede reservar en la cuba otra zona en la que el vidrio flotante se ve arrastrado hacia el fondo para ser homogeneizado. Cuanto mayor sea el volumen de esta segunda zona (a la que suele denominarse “de homogeneización”), tanto mayor será la calidad del vidrio obtenido

Para obtener este efecto de homogeneización convectiva del vidrio de manera eficaz, es preciso que en la zona de homogeneización el sentido de giro de la corriente principal (paralela al eje de la cuba) sea inverso al de las corrientes que circulan por debajo de la masa vitrificable. Esto se consigue creando un plano en la cuba, perpendicular al eje del horno, a más alta temperatura que cualquier otro punto de su interior. Véase la Figura 2.3.1

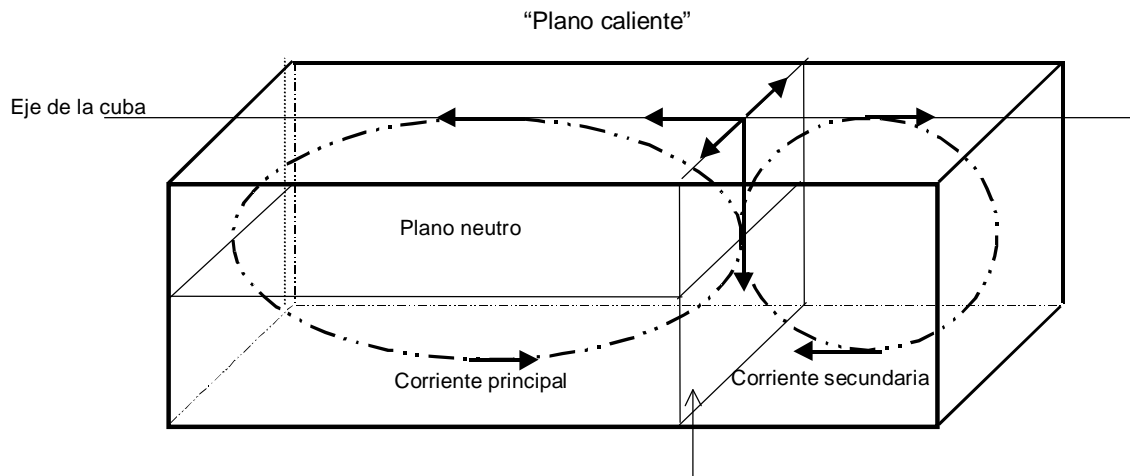


Figura 2.3.1

Este efecto se obtiene de diferentes formas y con diferentes artificios, en función del tipo de horno de que se trate, y de la calidad del vidrio que se desea obtener. De manera general, podemos dividir los hornos en dos grandes grupos:

- Hornos en los que las llamas de desarrollan en el sentido perpendicular al eje principal.
  - *De recuperadores discontinuos y quemadores transversales (vidrio plano, etc.)*
  - *“Unit melter” o recuperador continuo*
  - *De quemadores de oxifuel u oxigas*
- Hornos en los que las llamas de desarrollan en el sentido paralelo al eje principal del horno.
  - *De bucle, en sus diferentes versiones*

En los hornos del primer grupo, un adecuado reparto de combustible a lo largo de la longitud de la superestructura permite controlar y regular la distribución de temperaturas en el vidrio de la cuba. En casos como los de vidrio plano “float-glass” y similares, la zona de homogeneización puede suponer el 70% de la longitud total de la cuba de elaboración de vidrio.

En hornos de bucle, resulta más complicado. Por esta razón, entre otras, estos hornos producen un vidrio de menor calidad, sólo admisible para objetos tales como envases de vidrio, moldeados, fibras, etc. Para que la corriente de la zona de homogeneización circule en el sentido deseado es necesario que la temperatura en el plano situado a la derecha de la Figura 2.3.1 tenga una temperatura media inferior a la del “Plano Caliente”. Por lo tanto, es preciso que el vidrio se enfríe en esa zona. Como veremos en el Capítulo VII, esto exige una distribución en las temperaturas de radiación de la superestructura del horno, que difícilmente se dan en los que las

llamas se desarrollan de manera longitudinal. Los hornos de bucle, sólo presentan una corriente convectiva principal.

#### 2.4.- EL GRADO DE “AFINADO DEL VIDRIO”

A partir de todo lo dicho, puede hacerse un planteamiento acerca del grado de “afinado” de un vidrio, que nos permita establecer una relación entre su valor y los parámetros que determinan el funcionamiento de un horno de elaboración de vidrio. Supondremos que este grado de afinado depende de las variables siguientes:

##### 1º) *La proporción de calcín en la mezcla vitrificable.*

En efecto: si suponemos que el *calcín* es un vidrio que se funde, como mínimo, por segunda vez, resulta lógico pensar que el grado de homogeneidad que proporcionará será alto, tanto más cuanto su composición no difiera de la del vidrio ya contenido en la cuba. Por las mismas razones, su aportación en burbujas tiene que ser muy baja –salvo si reacciona con el vidrio ya contenido en la cuba en razón de su diferente composición, y muy particularmente si presenta niveles *RedOx* muy distintos–. En principio, vamos a considerar que una mezcla vitrificable con una proporción de *calcín* del 100 % debería dar un perfecto grado de afinado. De esta forma, si el grado de afinado que se obtendría con una mezcla vitrificable con un 0% de *calcín* es  $A_{fo}$ , el afinado con diferentes proporciones de *calcín* deberían ser:  $A_f = A_{fo} \cdot (1 - c/100)$ , siendo  $c$  el tanto por ciento de vidrio obtenido a partir de esa materia prima. El coeficiente  $A_f$  es un valor arbitrario que oscilará entre cero e infinito: cuanto más alto sea, peor calidad tendrá el vidrio en cuestión.

##### 2º) *Las temperaturas a las que se someta la parte inferior de la mezcla vitrificable.*

De acuerdo con los planteamientos expuestos, cuanto mayor sea esta temperatura, mayor será la velocidad de reacción de las materias que forman la mezcla vitrificable, y por tanto menor la posibilidad de que estas se disuelvan antes de que se hayan expulsado los gases producidos por estas reacciones. Si aceptamos para este caso *la ley de Arrhenius*, esta velocidad vendrá dada por una expresión del tipo:

$$(2.4.1) \quad \frac{-db}{dt} = K_1 \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}}$$

en la que:

$b$  representa la cantidad de materia, susceptible de proporcionar burbujas  
 $t$  es la variable tiempo

$K_1$  es una constante, a determinar experimentalmente

$E$  energía de activación, desconocida

$R$  la constante universal de los gases perfectos

$T$  la temperatura absoluta

El intervalo de tiempo durante el cual la mezcla vitrificable está en elaboración, separada por la interfase gaseosa (esponjosa) del vidrio de la cuba, recibiendo

por conducción el calor que proviene de este vidrio, reaccionando vivamente y desprendiendo sus gases, depende casi exclusivamente de la naturaleza de esta interfase –y en esta aseveración se esconde toda la originalidad de nuestra teoría [5]– por lo que si el intervalo de tiempo necesario para la reacción completa de los carbonatos excede a aquel, se disolverán materias carbonatadas que provocarán un mal afinado. Aceptando la expresión (2.4.1) como la representación matemática de esta hipótesis, el tiempo necesario para que a la temperatura  $T$ , reaccionen todos los carbonatos, será:

$$(2.4.2) \quad Dt = B(\text{CO}_2) \cdot K_1 \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T}}$$

siendo  $B(\text{CO}_2)$  la proporción de ellos presente en la mezcla vitrificable.

Por lo tanto, podemos decir que el grado de afinado es una función de la diferencia entre el tiempo necesario para que todos los carbonatos reaccionen ( $Dt$ ) y el tiempo ( $Dt_0$ ) necesario para que la proporción  $(1 - F_d) \cdot (1 - c/100)$  de materia vitrificable se disuelva en el vidrio de la cuba. Simplificando mucho, escribiremos que el grado de afinado  $A_f$  vale:

$$A_f = K_2 \cdot (Dt - Dt_0)$$

es decir que:

$$A_f = K_2 \cdot [B(\text{CO}_2) \cdot K_1 \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T}} - Dt_0]$$

o, lo que es lo mismo:

$$(2.4.3) \quad A_f = A_{f_0} \cdot B(\text{CO}_2) \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T}} - F$$

siendo  $A_{f_0}$  una constante y  $F$  una función de la “calidad de la interfase”, valores ambos de determinación experimental.

Esta expresión tiene sólo valor cualitativo, que expone bajo una sencilla formulación la idea general del origen que se supone al afinado del vidrio. Su cuantificación servirá, en la modelización, para presentar unos valores relativos de afinado, sólo orientativos acerca de las tendencias de la calidad al variar ciertos parámetros.