

**PROCESO DE FABRICACIÓN DE VIDRIO QUE UTILIZA MATERIAS PRIMAS
QUEMADAS COMO FUENTE DE CALCIO Y/O CALCIO-MAGNESIO EN UN HORNO
DE ALTA CAPACIDAD**

Campo técnico

La presente invención se sitúa en el contexto de la industria del vidrio y, en particular, en el ámbito de la fabricación de vidrio, que incluye la
5 fusión de una mezcla de vidrio (es decir, una mezcla de materias primas) en un
horno de vidrio, seguida de un proceso de refinado con el fin de producir
artículos de vidrio, tales como cristalería, láminas o envases.

En particular, la invención se refiere a un proceso de fabricación
de vidrio que permite reducir las emisiones de CO₂ (menor huella de CO₂) que
10 se generan, por un lado, a partir del consumo de energía y, por otro, de la
descomposición de las materias primas, evitando o limitando en gran medida
la generación de polvo en la mezcla de vidrio y permitiendo el uso de un horno
de vidrio de alta capacidad.

15 **Estado de la técnica**

Los artículos de vidrio, en particular los de vidrio síliceo o de sílice-
soda, se fabrican comúnmente mediante la fusión a altas temperaturas (por
ejemplo, 1200-1500 °C) una mezcla de vidrio compuesta principalmente de
arena de sílice, piedra caliza (es decir, carbonato de calcio) y/o dolomita, a
20 veces llamada dolostona (es decir, carbonato de calcio y magnesio), y ceniza
de sosa (es decir, carbonato de sodio). Dependiendo, en particular, del horno
de vidrio, de las propiedades deseadas y del uso del vidrio final producido, la
mezcla de vidrio contiene otras materias primas principales en cantidades
variables y, por lo general, también incluye otras materias primas en menor
25 cantidad, como, por ejemplo, fuentes de potasio, aluminio y/o boro, colorantes
(por ejemplo, óxidos metálicos) y aditivos (coque, sulfatos, etc.). También se
puede incorporar calcín en cantidades variables con las materias primas.

Dado que los procesos convencionales de fusión de vidrio han utilizado durante décadas esencialmente carbonatos como fuentes de sodio, calcio y magnesio, la industria del vidrio se considera un importante emisor directo de CO₂ debido a la descarbonatación/descomposición de estas materias primas durante la fusión a altas temperaturas.

Además, el proceso de fabricación de vidrio también requiere un elevado consumo de energía para fundir la mezcla de vidrio sólido y mantener la masa fundida a altas temperaturas para el refinado, generando así emisiones de CO₂ (derivadas del consumo energético).

Sin embargo, el calentamiento global, las exigencias de reducción de emisiones de CO₂, los impuestos sobre el CO₂ y los precios de la energía han ejercido una presión cada vez mayor sobre los fabricantes de vidrio y representan una amenaza actual o futura para la competitividad del sector. En este contexto, la industria del vidrio ha invertido considerablemente durante años en desarrollos y acciones para reducir el consumo energético y/o las emisiones de CO₂ de sus procesos de fabricación.

Una de las estrategias identificadas para reducir las emisiones de CO₂ por tonelada de vidrio producido se basa en el uso de materias primas alternativas, en particular la sustitución de los carbonatos por materiales descarbonatados correspondientes. En particular, es una opción obvia sustituir la piedra caliza (carbonato de calcio) por su óxido correspondiente (cal viva, CaO) y también, en menor medida, sustituir la dolomita (carbonato de calcio y magnesio) por su óxido correspondiente (dolima, CaO·MgO).

La sustitución de la piedra caliza por cal viva (o de la dolomita por dolima, o ambas) en una mezcla de vidrio puede, a primera vista, no parecer una solución para reducir las emisiones de CO₂, ya que el CO₂ procedente de la piedra caliza y/o la dolomita se liberará de todos modos, puesto que la cal viva y la dolima se fabrican quemando piedra caliza y dolomita, respectivamente, en un horno denominado comúnmente "horno de cal", donde los carbonatos se convierten en óxidos y CO₂. Sin embargo, es conocido en el estado de la técnica que la eficiencia energética de un horno de cal es significativamente mayor que la de un horno de vidrio, lo que significa que la

energía necesaria para descomponer 1 tonelada de piedra caliza o dolomita será menor en un horno de cal que en un horno de vidrio, lo que implica, en consecuencia, menores emisiones de CO₂ derivadas del consumo de energía (por ejemplo, de combustibles).

- 5 Además, se observa que la cinética de fusión de una mezcla de vidrio elaborada con cal viva y/o dolomita como fuente de calcio y/o calcio-magnesio aumenta en comparación con la de una mezcla elaborada con piedra caliza y/o dolomita. Esto significa que, en un horno de vidrio determinado y a una temperatura dada, se puede aumentar la fuerza de fusión y, por lo
- 10 tanto, disminuir el consumo de energía y las emisiones de CO₂ por tonelada de vidrio.

No obstante, la sustitución de la piedra caliza por cal viva y/o de la dolomita por dolomita en una mezcla de vidrio conlleva otros problemas, en particular relacionados con su reactividad con el agua.

- 15 La principal ventaja del uso de piedra caliza y/o dolomita como fuente de calcio y/o calcio-magnesio en una mezcla de vidrio, además de su bajo coste, es que estos productos presentan altas densidades y muestran granos relativamente gruesos (hasta 3 o incluso 5 mm), por lo tanto, emiten cantidades muy limitadas de durante su manipulación, mezcla con otras
- 20 materias primas de la mezcla de vidrio, transporte mediante cintas transportadoras, introducción en el horno, etc.

- Además, la piedra caliza y la dolomita son inertes en presencia de agua, lo que significa que, si el fabricante de vidrio desea reducir aún más las emisiones de polvo, la mezcla puede ser humectada sin ningún problema (en
- 25 particular, sin reacciones químicas perjudiciales). La humectación de la mezcla de vidrio es una práctica muy común para reducir las emisiones de polvo en la industria del vidrio (y también para evitar la segregación durante el almacenamiento de la mezcla). El polvo debe, en efecto, evitarse en la mayor medida posible en una planta de vidrio por diversas razones. La acumulación
- 30 de polvo en los intercambiadores de calor del horno de vidrio reduce la eficiencia térmica del horno y, por lo tanto, aumenta el consumo de combustible y las emisiones de CO₂. También reduce la vida útil de los

refractarios, especialmente en el intercambiador de calor donde se acumula, ya que en algunos casos pueden reaccionar químicamente con dichos materiales refractarios. El polvo también implica que una parte de las materias primas que deberían formar parte de la mezcla se pierden efectivamente en forma de polvo, lo que altera la composición del vidrio. Finalmente, el polvo debe evitarse evidentemente por razones de seguridad de los operadores.

Desafortunadamente, el agua y la cal viva (o dolima) reaccionan de manera exotérmica, lo que da lugar a una liberación de calor que dificulta la manipulación de la mezcla. Además, esta reacción de hidratación genera partículas de hidróxido de calcio (o calcio-magnesio) con una granulometría menor que la de los óxidos iniciales, lo que conduce, por lo tanto, a la generación de partículas finas adicionales y un aumento de las emisiones de polvo. Asimismo, la reacción de hidratación de la cal (y/o dolima) consume agua que, por lo tanto, deja de estar presente como humedad libre en la mezcla y, en consecuencia, no puede desempeñar su función como agente supresor de polvo para las demás materias primas.

A pesar de los inconvenientes anteriormente mencionados del uso de cal viva y/o dolima como fuente de calcio y/o calcio-magnesio en la producción de vidrio, estos productos de combustión ya se utilizan en la técnica, pero solo en situaciones específicas y exclusivamente en hornos de vidrio de pequeños (es decir, de baja capacidad).

De hecho, solo los hornos de vidrio de pequeña capacidad que producen fibras de vidrio o "vidrio especial" (con una capacidad típicamente baja, de hasta 80 toneladas/día, pero generalmente en torno de 50 toneladas/día) utilizan actualmente en la práctica cal viva o dolima, ya que estos hornos generan bajos volúmenes de gases de combustión y, por lo tanto, presentan menos turbulencias y menor arrastre de la mezcla que los hornos de gran tamaño. Gracias a este bajo nivel de turbulencias de gases/humo, la humectación de la mezcla para reducir las emisiones de polvo no resulta necesaria en dichos hornos de baja capacidad, lo que permite el uso de cal viva y/o dolima sin los problemas antes mencionados.

Por el contrario, debido a las altas turbulencias, los grandes hornos de vidrio existentes con alta capacidad (típicamente superiores a 150 toneladas/día y hasta 1000 toneladas/día) no pueden sustituir completamente los productos sin quemar por productos no calcinados por productos calcinados como fuentes de calcio y/o calcio-magnesio, ya que aún necesitan una mezcla humectado para evitar o limitar la generación de polvo. Estos hornos de alta capacidad son los que se utilizan habitualmente para producir vidrio plano o vidrio para envases/huecos. En el caso del vidrio plano, la capacidad típica es superior a 400 toneladas/día, generalmente entre 500 y 700 toneladas/día, e incluso (en algunos casos) supera las 700 toneladas/día. En el caso del vidrio para envases, la capacidad típica supera las 300 toneladas/día.

Por lo tanto, en la actual situación ambiental y económica relacionada con la energía y las emisiones de CO₂, subsiste en la industria del vidrio la necesidad de un proceso de fabricación que utilice un horno de gran capacidad y que presente una menor huella de carbono en comparación con los hornos convencionales de gran escala, en particular mediante la reducción de las emisiones de CO₂ derivadas tanto de la descomposición de las materias primas como del consumo energético, manteniendo al mismo tiempo niveles mínimos o nulos de problemas relacionados con el polvo de la mezcla y/o su reactividad.

Objetivos de la invención

La presente invención tiene como objetivo principal superar las desventajas del estado de la técnica.

Más precisamente, uno de los objetivos de la invención es proporcionar un proceso de fabricación de vidrio que utilice un horno de vidrio de gran capacidad (es decir, de alta producción) y que genere una menor huella de CO₂ en comparación con los hornos de vidrio de gran escala.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un proceso de fabricación de vidrio que reduzca las emisiones de CO₂ derivadas de la

descomposición de las materias primas, manteniendo al mismo tiempo bajas las emisiones de polvo.

Otro objetivo de la invención es proporcionar dicho proceso de fabricación de vidrio en el cual también se reduzcan las emisiones de CO₂ derivadas del consumo energético.

Otro objetivo de la invención es proporcionar dicho proceso de fabricación de vidrio en el cual se incremente la eficiencia energética y se mejoren las cinéticas del proceso, reduciendo así las emisiones de CO₂ derivadas del consumo de energía.

Finalmente, otro objetivo de la invención es proporcionar una solución a las desventajas del estado de la técnica que sea simple y económica de implementar y utilizar.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un proceso de fabricación de vidrio que comprende las etapas de fusión de una mezcla de vidrio y refinamiento de la masa fundida en un horno de vidrio, llevándose a cabo dicha etapa de fusión mediante calentamiento al menos parcialmente con medios de calentamiento eléctrico, con una fracción de aporte eléctrico (EIF, por sus siglas en inglés), definida como la relación (energía eléctrica aportada/energía total aportada en la etapa de fusión), comprendida en el intervalo de 0,05 a 1, comprendiendo dicha mezcla de vidrio:

- al menos una fuente de calcio o de calcio-magnesio, elegida entre fuentes de óxido: cal viva y dolomita;
- opcionalmente, al menos otra fuente de calcio o de calcio-magnesio, elegida entre fuentes de carbonato: piedra caliza y dolomita;
- agua libre en una cantidad comprendida entre el 0 y el 5 % en peso.

dicho proceso produce artículos de vidrio con una capacidad superior a 250 toneladas/día, y la proporción $[OS/(OS+CS)]$ en dicha mezcla de vidrio se ajusta

en función de la fracción de aporte eléctrico en la etapa de fusión y de la cantidad de agua libre en dicha mezcla, de la siguiente manera:

- Si $EIF = 1$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,7 y 1;
- Si $EIF < 1$ and $FW < 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,7 y 1;
- Si $0,7 \leq EIF < 1$ y $FW \geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,7 y 1;
- Si $0,5 \leq EIF < 0,7$ y $FW \geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,7 y 1;
- Si $0,05 \leq EIF < 0,5$ y $FW \geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ es $< 0,5$,

donde OS representa la cantidad en peso de la(s) fuente(s) de óxido en la mezcla de vidrio, CS la cantidad en peso de la(s) fuente(s) de carbonato en la mezcla de vidrio y FW la cantidad en peso de agua libre en la mezcla de vidrio.

- La invención también se refiere al uso de cal viva y/o dolima como fuente(s) de calcio y/o calcio-magnesio en un horno de vidrio para producir productos de vidrio con una capacidad superior a 250 toneladas/día, y con una fracción de aporte eléctrico (EIF) definida como la relación (aporte eléctrico/aporte total de energía en la etapa de fusión) en el rango de 0,05 a 1.

- Por lo tanto, la invención se basa en un enfoque novedoso e inventivo. En particular, los inventores han demostrado que, en un proceso de fabricación de vidrio, mediante la combinación de (i) un horno de alta capacidad que utiliza electricidad como fuente de energía para fundir las materias primas (como única fuente de energía o en combinación con otra) y (ii) un nivel específico de sustitución de las fuentes carbonatadas de Ca y/o Ca-Mg por sus correspondientes óxidos, definido en función de la fracción de aporte eléctrica utilizada en la etapa de fusión y el nivel de humedad libre en la mezcla, es posible, simultáneamente :

- lograr una disminución de las emisiones de CO_2 derivadas de la descomposición de las materias primas;
- lograr una disminución de las emisiones de CO_2 derivadas del consumo energético (debido al uso de electricidad y a la

mayor eficiencia energética y mejora de la cinética de fusión de las fuentes calcinadas de Ca/Mg); y

- evitar o limitar los problemas de polvo, a pesar del uso de cal viva y/o dolima en la mezcla de vidrio.

5 Otras características y ventajas de la invención se comprenderán con mayor claridad de la lectura de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas, presentada mediante ejemplos meramente ilustrativos y no limitativos.

10 En la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, el experto en la materia entenderá que los términos "un", "una" o "el/la" significan "al menos uno/a" y no deben interpretarse como limitados a "solo uno/a", salvo indicación expresa en contrario. Asimismo, cuando se indica un intervalo, sus extremos están incluidos. Además, todos los valores enteros y subintervalos comprendidos dentro del intervalo numérico quedan expresamente incluidos
15 como si estuvieran explícitamente mencionados. Igualmente, a lo largo de la memoria descriptiva y de las reivindicaciones, los valores de contenido en composiciones/mezclas de vidrio se expresan en porcentaje en peso, es decir, con respecto al peso total de la composición o mezcla de vidrio correspondiente, salvo indicación expresa en contrario.

20 Por "proceso de fabricación de vidrio", y según la terminología comúnmente aceptada en la técnica, se entiende un proceso que permite fabricar la fabricación de productos de vidrio mediante la fusión y el afinado de una mezcla de vidrio compuesta por materias primas en un horno de vidrio. El proceso de fabricación de vidrio de la presente invención puede utilizarse para
25 producir cualquier tipo de producto de vidrio. Por ejemplo, puede emplearse ventajosamente para fabricar productos de vidrio tales como vidrio plano (por ejemplo, láminas de vidrio) o vidrio hueco (por ejemplo, artículos de vidrio o envases/botellas de vidrio).

30 El proceso de fabricación de vidrio de la presente invención comprende las etapas de fusión de una mezcla de vidrio y de afinado del vidrio fundido en un horno de vidrio. Por "etapa de fusión", se entiende en el presente documento, y según la terminología comúnmente aceptada en la técnica, la

etapa durante la cual la mezcla de vidrio (que incluye una mezcla de materias primas y, opcionalmente, vidrio reciclado y agua) se funde mediante calentamiento con medios de calentamiento, produciendo así un fundido de vidrio. Por "etapa de afinado" se entiende, tanto en el presente documento como en la acepción comúnmente aceptada en la técnica, una etapa durante la cual el vidrio fundido se trata a temperaturas superiores a las de fusión con el fin de refinar el vidrio (por ejemplo, eliminando burbujas en el fundido). Esta etapa de afinado de la invención puede llevarse a cabo mediante medios de calentamiento tales como quemadores (combustión), y/o electrodos o cualquier otro medio de calentamiento adecuado.

De acuerdo con la invención, el proceso produce productos de vidrio con una capacidad superior a 250 toneladas/día, preferiblemente superior a 300 toneladas/día o incluso 350 toneladas/día, y aún más preferiblemente superior a 400, 450 o incluso 500 toneladas/día.

De acuerdo con la invención, la mezcla de vidrio comprende:

- al menos una fuente de calcio o de calcio-magnesio, elegida entre fuentes de óxido: cal viva y dolima;
- opcionalmente, al menos otra fuente de calcio o de calcio-magnesio, elegida entre fuentes de carbonato: piedra caliza y dolomita. y
- agua libre en una cantidad comprendida entre el 0 y el 5 % en peso.

Por "piedra caliza", conforme a la acepción comúnmente adoptada en la técnica, se entiende en el presente documento un material mineral sólido cuya composición química comprende principalmente carbonato de calcio de fórmula CaCO_3 . Puede contener habitualmente ciertas impurezas (basadas, por ejemplo, de Mg, S, Fe, Mn, Si y/o Al), por ejemplo, en una proporción de entre el 0,2 y el 5 % en peso, preferiblemente inferior al 2 %, y más preferiblemente inferior al 1 % en peso de impurezas con respecto al peso total de la piedra caliza.

Por "dolomita", conforme a la acepción comúnmente adoptada en la técnica, se entiende un material mineral sólido cuya composición química

comprende principalmente carbonato de calcio y magnesio de fórmula $x\text{CaCO}_3 \cdot y\text{MgCO}_3$. La relación molar entre Ca y Mg en las dolomitas naturales (x/y) se sitúa típicamente entre 0,8 y 1,2. También puede contener impurezas (por ejemplo, de S, Fe, Mn, Si y/o Al) en una proporción de entre 0,2 y 5 % en peso, preferiblemente inferior al 2 % en peso, y más preferiblemente inferior al 1 % en peso con respecto al peso total de la dolomita.

Por "cal viva", conforme a la acepción comúnmente adoptada en la técnica, se entiende en el presente documento un material mineral sólido cuya composición química está constituida principalmente por óxido de calcio de fórmula CaO. La cal viva se obtiene generalmente por calcinación de la piedra caliza. También puede contener impurezas basadas, por ejemplo, en Mg, S, Fe, Mn, Si y/o Al. El nivel de impurezas puede oscilar entre el 0,2 y el 5 % en peso, preferiblemente inferior al 2 % en peso, más preferiblemente inferior al 1 % en peso respecto del peso total de la cal viva. La cal viva contiene generalmente también un cierto porcentaje de piedra caliza residual, denominado residuos no calcinados.

Por "dolima", conforme a la acepción comúnmente adoptada en la técnica, se entiende en el presente documento un material mineral sólido cuya composición química está compuesta principalmente por óxido de calcio (CaO) y óxido de magnesio (MgO). La dolima se obtiene generalmente por calcinación de dolomita. Puede contener impurezas (basadas, por ejemplo, en S, Fe, Mn, Si y/o Al), cuyo nivel puede oscilar entre el 0,2 y el 5 % en peso, preferiblemente inferior al 2 % en peso, más preferiblemente inferior al 1 % en peso respecto del peso total de la dolima. Estas impurezas incluyen, en particular, todas las presentes en la dolomita. La dolima también contiene generalmente un cierto porcentaje de residuos de dolomita o carbonato de magnesio, denominados residuos no calcinados.

De acuerdo con la invención, la mezcla de vidrio comprende agua libre en una cantidad comprendida entre el 0 y el 5 % en peso. En otras palabras, la mezcla de vidrio puede no contener agua libre (0 % en peso) o bien puede contener agua libre en una proporción superior a 0 y hasta el 5 % en peso.

Por "agua libre" en la invención se entiende el agua presente como tal en la mezcla de vidrio (no en forma de grupos hidróxido), ya sea como agua cristalina y/o agua de adsorción, y que puede proceder de la humectación de la mezcla y/o del agua inicialmente contenida en algunas de las materias primas de la mezcla de vidrio (por ejemplo, arena). La cantidad de agua libre de acuerdo con la invención corresponde al contenido de agua en la composición, medido por pérdida por ignición (o LOI, por sus siglas en inglés) a una temperatura de 150 °C. El agua libre, en caso de estar presente en la composición de la invención, se libera por debajo de 150 °C, y la pérdida de masa que se produce hasta 150 °C corresponde, por lo tanto, a la cantidad de agua libre (expresada como H₂O) de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención, la mezcla de vidrio comprende al menos una fuente de calcio o de calcio-magnesio, elegida entre las fuentes de óxido: cal viva y dolima. Esto significa que puede comprender, como fuente de óxido de calcio o de óxido de calcio-magnesio, únicamente cal viva, únicamente dolima o ambas.

De acuerdo con la invención, la mezcla de vidrio comprende opcionalmente al menos otra fuente de calcio o de calcio-magnesio, elegida entre fuentes de carbonato: piedra caliza y dolomita. Esto significa que, en caso de que la mezcla de vidrio comprenda al menos otra fuente de calcio o de calcio-magnesio, elegida entre fuentes de carbonato, puede comprender, como fuente de carbonato de calcio o de calcio-magnesio, únicamente piedra caliza, únicamente dolomita o ambas. Dicha al menos fuente de carbonato de calcio o de calcio-magnesio en la invención es opcional y debe añadirse a la mezcla de vidrio en los casos que todo el Ca y Mg requerido en la mezcla no sea aportado por la(s) fuente(s) de óxido de calcio o de calcio-magnesio. En otras palabras, la mezcla de vidrio de la invención no comprende ninguna fuente de carbonato de calcio o de calcio-magnesio cuando toda la(s) fuente(s) de calcio y/o calcio-magnesio se encuentra(n) en forma de óxidos.

De acuerdo con la invención, la etapa de fusión se lleva a cabo mediante calentamiento, al menos parcialmente, con medios de

calentamiento eléctrico con una fracción de aporte eléctrico (o EIF) definida como la relación (aporte eléctrico/aporte total de energía en la etapa de fusión) comprendida en el rango de 0,05 a 1. Los medios de calentamiento eléctrico, de acuerdo con la invención, son ventajosamente electrodos (por ejemplo, ubicados en el fondo de la zona de fusión e inmersos).

Asimismo, de acuerdo con la invención, la proporción de cantidad $[OS/(OS+CS)]$ en la mezcla de vidrio se ajusta en función de la fracción de aporte eléctrico en la etapa de fusión y de la cantidad de agua libre en dicha mezcla de vidrio, de la siguiente manera :

- 10 - Si FAE = 1: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,7 y 1;
- Si FAE < 1 y FW < 3%: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,7 y 1;
- Si $0,7 \leq EIF < 1$ y FW $\geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,7 y 1;
- 15 - Si $0,5 \leq EIF < 0,7$ y FW $\geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,5 y < 0,7;
- Si $0,05 \leq EIF < 0,5$ y FW $\geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ es < 0,5,

donde :

- 20 - EIF es la relación (energía eléctrica aportada/energía total aportada) en la etapa de fusión;
- OS es la cantidad en peso de la(s) fuente(s) de óxido (cal viva y/o dolima) en la mezcla de vidrio;
- CS es la cantidad en peso de la(s) fuente(s) de carbonato (piedra caliza y/o dolomita) en la mezcla de vidrio; y
- 25 - FW es la cantidad en peso de agua libre en dicha mezcla de vidrio.

En el contexto de la invención, la relación de cantidades $[OS/(OS+CS)]$ corresponde al grado de sustitución de al menos una fuente de carbonato de calcio o calcio-magnesio por al menos una fuente de óxido de calcio y/o calcio-magnesio. Por lo tanto, si $[OS/(OS+CS)]$ es igual a 1, la totalidad

de las fuentes de calcio y/o calcio-magnesio que se utilizan tradicionalmente como materias primas para la fabricación de vidrio se sustituyen por óxidos en la mezcla de vidrio (sustitución total de los carbonatos). Preferiblemente, la piedra caliza se sustituye por cal viva, la dolomita por dolima, o bien tanto la

5 piedra caliza como la dolomita se sustituyen respectivamente por cal viva y dolima, en proporciones que deben ajustarse para mantener las mismas cantidades (número de moles) de Ca total y Mg total en la mezcla de vidrio.

Además, si la etapa de fusión se lleva a cabo con electricidad como única fuente de energía (es decir, con un EIF = 1), el nivel de sustitución

10 de los carbonato(s) de Ca/Ca-Mg por óxido(s) de Ca/Ca-Mg se define por una relación $[OS/(OS+CS)]$ en el rango de 0,7 a 1, independientemente de la cantidad de agua libre. Esto significa que, si la etapa de fusión se lleva a cabo con electricidad como única fuente de energía, la mezcla de vidrio puede tener una humedad relativamente alta (por ejemplo, hasta un 6% o hasta un

15 5%), ya sea procedente de la humectación de la mezcla y/o por la humedad natural contenida en algunas de las materias primas utilizadas (por ejemplo, la arena).

A continuación, si la etapa de fusión se lleva a cabo con electricidad y otra fuente de energía (por lo tanto con un EIF < 1), el nivel de

20 sustitución de carbonato(s) de Ca/Ca-Mg por óxido(s) de Ca/Ca-Mg debe ajustarse teniendo en cuenta (i) el EIF y (ii) la cantidad de agua libre en la mezcla de vidrio. En particular, si la cantidad de agua libre en la mezcla es inferior al 3%, entonces $[OS/(OS+CS)]$ debe estar en el rango de 0,7 a 1. En particular también, si la cantidad de agua libre en la mezcla de vidrio es igual o superior al 3%,

25 entonces el nivel de sustitución de carbonato(s) de Ca/Ca-Mg por óxido(s) de Ca/Ca-Mg debe ajustarse teniendo en cuenta el valor de EIF: si $0,7 \leq EIF < 1$, entonces $[OS/(OS+CS)]$ debe estar en el rango de 0,7 a 1; Si $0,5 \leq EIF < 0,7$, entonces $[OS/(OS+CS)]$ debe estar en el rango de 0,5 a < 0,7; y si $0,05 \leq EIF < 0,5$, entonces $[OS/(OS+CS)]$ debe ser < 0,5.

30 En el caso de que la etapa de fusión se realice parcialmente con electricidad, o en otras palabras, con electricidad y otra fuente de energía (EIF < 1), dicha fuente de energía, de acuerdo con la invención, puede provenir de

la combustión de un combustible (por ejemplo, combustible fósil, gas natural, biogás, gas sintético, hidrógeno o una mezcla de los mismos) con aire, oxígeno y/o un gas enriquecido en oxígeno. La combustión puede realizarse de manera convencional mediante quemadores, por ejemplo, varios quemadores ubicados a lo largo de las paredes laterales de la zona de fusión y/o en su bóveda.

De acuerdo con una realización de la invención, la proporción de cantidad $[OS/(OS+CS)]$ en la mezcla de vidrio se ajusta en función de la fracción de aporte eléctrico en la etapa de fusión y de la cantidad de agua libre en dicha mezcla, de la siguiente manera:

- si $EIF = 1$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,8 y 1;
- si $EIF < 1$ y $FW < 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,8 y 1;
- si $0,7 \leq EIF < 1$ y $FW \geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,8 y 1;
- si $0,5 \leq EIF < 0,7$ y $FW \geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,6 y $< 0,7$; y
- si $0,05 \leq EIF < 0,5$ y $FW \geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,3 y $< 0,5$.

De manera más preferente, la proporción $[OS/(OS+CS)]$ en la mezcla de vidrio se ajusta en función de la fracción de aporte eléctrico en la etapa de fusión y de la cantidad de agua libre en dicha mezcla, de la siguiente manera :

- si $EIF = 1$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,9 y 1;
- si $EIF < 1$ y $FW < 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,9 y 1;
- si $0,7 \leq EIF < 1$ y $FW \geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,9 y 1;
- Si $0,5 \leq EIF < 0,7$ y $FW \geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,65 y $< 0,7$;
- Si $0,05 \leq EIF < 0,5$ y $FW \geq 3\%$: $[OS/(OS+CS)]$ está comprendida entre 0,4 y $< 0,5$.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, dicha etapa de fusión se lleva a cabo mediante de calentamiento eléctrico, siendo el EIF igual a 1. Esto significa que la etapa de fusión se realiza exclusivamente con electricidad. Preferiblemente, según esta realización, cuando el EIF es igual a 1, [OS/(OS+CS)] puede ser sustancialmente igual a 1. Esto significa que la totalidad de la(s) fuente(s) de calcio y/o calcio-magnesio se encuentra(n) en forma de óxidos en la mezcla de vidrio ("sustancialmente igual a 1" significa que se tienen en cuenta las impurezas de carbonato que puedan estar presentes en la(s) fuente(s) de óxido, como ya se explicó anteriormente, y por lo tanto excluye cualquier adición intencional de fuentes de carbonato de Ca/Ca-Mg como materias primas como tales en la mezcla). Preferiblemente también, cuando el EIF es igual a 1, dicha mezcla de vidrio contiene agua libre en una cantidad inferior al 0,5 %, preferiblemente inferior al 0,3 %.

De acuerdo con otra realización preferida de la invención, dicha etapa de fusión se lleva a cabo mediante calentamiento parcial con medios de calentamiento eléctrico, estando el EIF en el rango de 0,05 a <1. Esto significa que la etapa de fusión se lleva a cabo mediante electricidad (por ejemplo, gracias a electrodos) y otra fuente de energía (por ejemplo, la combustión). Preferiblemente, según esta realización, el EIF se encuentra en el rango de 0,05 a 0,8, o de 0,05 a 0,6, o de 0,1 a 0,8, o incluso de 0,1 a 0,6.

De acuerdo con otra realización de la invención, dicha al menos fuente de calcio o de calcio-magnesio, elegida entre fuentes de óxido (cal viva, dolima), presenta un tamaño máximo de partícula inferior o igual a 10 mm, preferiblemente inferior o igual a 7 mm, o inferior o igual a 5 mm, o incluso inferior o igual a 3 mm. Esto resulta ventajoso a fin de facilitar la fusión en el baño de vidrio. Por "tamaño máximo de partícula" en el sentido de la invención, se entiende el tamaño de malla de un tamiz a través del cual puede pasar más del 97 %, preferiblemente más del 98 %, y aún más preferiblemente más del 99 % del material sólido. La cal viva y/o la dolima de acuerdo con la invención pueden consistir en finos naturales procedentes de un horno o pueden ser triturados o molidos.

De acuerdo con la invención y en función del producto de vidrio deseado (es decir, las propiedades requeridas en términos de resistencia química/mecánica, color, transmisión, etc.), la mezcla de vidrio comprende materias primas distintas de la(s) fuente(s) de calcio y/o calcio-magnesio, tales como (lista no exhaustiva): arena, vidrio reciclado, torta de sal (o sulfato de sodio, Na_2SO_4), potasa, nefelina, feldespato, óxido de boro, óxido de bario, colorantes (óxido de cobalto, óxido de cromo, etc.), agentes clarificantes (óxido de cerio, etc.), agentes oxidantes (nitrato de sodio, etc.), agentes reductores (grafito, coque, pirita, etc.) y agentes decolorantes (selenio, cobalto, etc.).

A modo de ejemplo, dicha mezcla de vidrio puede tener la siguiente composición:

- Si (expresado como SiO_2): 50 - 80 % en peso
- Na (expresado como Na_2O): 1 - 25 % en peso
- Ca (expresado como CaO): 0,5 - 20 % en peso
- Mg (expresado como MgO): 0 - 15 % en peso.

Finalmente, la invención también se refiere al uso de cal viva y/o dolima como fuente(s) de calcio y/o calcio-magnesio en un horno de vidrio para producir productos de vidrio con una capacidad superior a 250 toneladas/día y con un EIF comprendido en el rango de 0,05 a 1, preferiblemente con un EIF igual a 1. De acuerdo con la invención, la fuente(s) de calcio y/o calcio-magnesio puede estar en su totalidad en forma de óxido o, alternativamente, una parte de dicha(s) fuente(s) de calcio y/o calcio-magnesio puede estar en forma de óxido y la parte restante en forma de carbonato.

Debe entenderse que la presente invención no se limita a las realizaciones descritas y que pueden aplicarse variaciones sin exceder el alcance de las reivindicaciones. Asimismo, cabe señalar que la invención se refiere a todas las combinaciones posibles de características, y características preferidas, descritas en el presente documento y recogidas en las reivindicaciones.