

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



PCT



(43) Date de la publication internationale
23 février 2006 (23.02.2006)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/018580 A2

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2005/050616

(22) Date de dépôt international : 26 juillet 2005 (26.07.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0451687 28 juillet 2004 (28.07.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, av-
enue d'Alsace, F-92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : JACQUES,
Rémi [FR/FR]; 39, avenue de Flandre, F-60190 ESTREES
SAINT-DENIS (FR). LALANDE, Jérôme [FR/FR]; 101,
quai Gallieni, F-94500 CHAMPIGNY SUR MARNE
(FR). TEYSSEDRE, Laurent [FR/FR]; 57, rue Auguste
Lançon, F-75013 PARIS (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR).

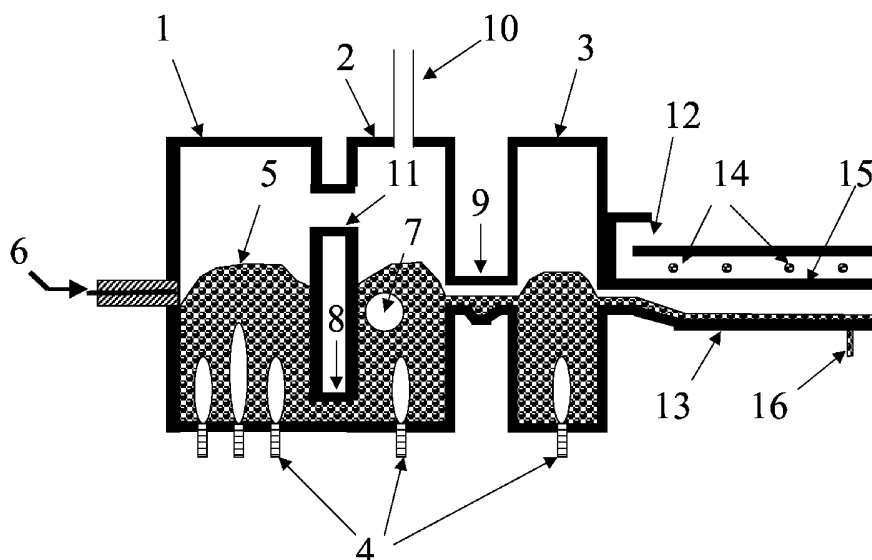
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND FURNACE WITH SERIES-ARRANGED BATHS FOR PRODUCING GLASS FRITS

(54) Titre : PROCEDE ET FOUR A CUVES EN SERIE POUR LA PREPARATION DE FRITES DE VERRE



(57) Abstract: The invention relates to a furnace for continuously melting a silica-containing compound comprising at least two series-arranged baths each of which is provided with at least one burner submerged into molten material. Said invention also relates to a method for producing silica-containing compounds, the silica and the melt thereof being loaded into the first bath. The invention is intentionally adapted for the high performance production of frits for re-enamelling ceramic products (sandstone, faience and burnt clay) at low temperatures and a fast transition time.

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/018580 A2

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

abrégations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et

(57) Abrégé : L'invention concerne un four pour la fusion en continu d'une composition comprenant de la silice, ledit four comprenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues. L'invention concerne également le procédé de fabrication de compositions comprenant de la silice à l'aide du four, la silice et du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve. L'invention est spécialement adaptée à la réalisation de frites pour remaillage des céramiques (grès, faïences, terres cuites) avec une forte productivité, de basses températures et permet de faibles temps de transition.

PROCEDE ET FOUR A CUVES EN SERIE POUR LA PREPARATION DE FRITTES DE VERRE

5 L'invention concerne un four comprenant plusieurs cuves en série équipées
chacune d'au moins un brûleur immergé, permettant de fondre efficacement, c'est-
à-dire avec un faible taux d'infondus et pour une consommation réduite d'énergie,
les compositions comprenant de la silice. L'invention concerne plus
particulièrement la préparation de frites de verre entrant dans la composition des
10 émaux, glaçures et engobes pour l'émaillage des céramiques.

Un émail est une suspension contenant des matières vitrifiables finement
broyées (parfois appelées flux vitreux) et des agents destinés à conférer certaines
propriétés optiques telles que couleur, opacité, réflexion ou diffusion (aspect mat
ou brillant). L'émail est destiné à être appliqué en couche sur un support, lequel
15 peut être en céramique (cas de la glaçure), en verre ou en métal, par des
procédés tels que le « rideau » ou la sérigraphie, puis à être « cuit » afin de
former, après évaporation du solvant et fusion des matières vitrifiables, une fine
couche vitreuse, à but principalement décoratif. L'émaillage des céramiques tels
que les grès, les faïences ou les terres cuites utilisées comme carrelages,
20 poteries, tuiles, équipements sanitaires ou encore vaisselle a également, outre
une fonction de décoration, une fonction d'imperméabilisation et parfois de
résistance à divers agents chimiques.

Les matières vitrifiables entrant dans la composition de l'émail avant
cuisson peuvent être des matières premières naturelles ou artificielles telles que le
25 sable de quartz, les feldspaths, la néphéline ou le calcaire. Ces matières
premières doivent alors réagir entre elles pendant l'étape de cuisson de l'émail
pour former un verre, ce qui nécessite des temps de cuisson assez longs. De plus,
certaines matières premières telles que les porteurs de bore (borate de sodium
par exemple) sont solubles dans les solvants employés. Une alternative de plus
30 en plus usitée consiste à employer partiellement ou totalement des frites de verre
(dans ce dernier cas la composition de la fritte présente la composition finale de
l'émail cuit). Les frites de verre entrant dans la composition d'émaux sont très

finement broyées de manière à pouvoir fondre et napper le substrat en verre, céramique ou métal dans des temps très courts, diminuant ainsi le temps de cuisson de l'émail et donc le coût de fabrication et/ou l'éventuelle déformation du substrat aux températures de cuisson.

5 Un procédé de fusion en continu couramment employé pour la fabrication de frites de verre pour l'émaillage des céramiques consiste à impacter un talus formé du mélange vitrifiable à l'aide d'un brûleur aérien, généralement placé en voûte du four. Le verre se formant rapidement sous l'effet de la chaleur s'écoule alors en couche mince vers la sortie du four dont la sole est inclinée de manière à
10 favoriser cet écoulement. Les inconvénients de ce type de procédé de fusion sont nombreux : en particulier l'impact de la flamme génère d'importants envols, principalement de bore et de zinc, composés toxiques couramment employés dans la composition des frites pour glaçures. D'autre part, le faible temps de séjour du verre dans le four génère une quantité importante d'infondus et une
15 mauvaise homogénéité chimique et impose un broyage des matières premières, notamment du sable de silice, rendant le coût de la composition plus élevé. La granulométrie médiane du sable de silice employé est inférieure à 100 micromètres, et souvent même inférieure à 50 micromètres, voire à 20 micromètres. En outre, du fait de la faible épaisseur du « bain » de verre, le
20 contrôle de la température ne peut pas être fait précisément et l'homogénéité thermique est assez mauvaise.

L'invention résout les problèmes sus-mentionnés. Le procédé selon l'invention mène avec de fortes productivités, de faibles envols et de courts temps de séjour des matières vitrifiables, à des compositions de verre avec peu
25 d'infondus, voire exemptes d'infondus et de grande homogénéité chimique. Le procédé selon l'invention permet également d'obtenir une température basse, homogène et précisément contrôlée, ce qui présente l'avantage, détaillé plus loin, de pouvoir faire cristalliser certaines phases désirées de manière très contrôlée. De plus, les temps de transition permettant de passer d'une composition à une
30 autre sont très courts, ce qui permet une grande flexibilité dans la production d'une gamme étendue de compositions. Enfin, l'invention permettant généralement l'usage de plus faibles température, l'usage de matériaux moins onéreux pour la construction du four est permise.

La disposition selon l'invention de plusieurs réacteurs en série permet d'abaisser considérablement la température des réacteurs tout en conservant la qualité du produit fini exprimée en termes d'infondus, d'homogénéité et même de niveau général de bouillons (c'est-à-dire la quantité de bulles restant piégées dans le produit fini). Ceci est un avantage important lorsque les matières à fondre contiennent des éléments volatils comme l'oxyde de bore, l'oxyde de zinc ou autre, car alors, les émissions dans les fumées, étant en relation en général de type exponentielle avec la température, sont limitées. Le lavage des fumées s'en trouve d'autant facilité. Dans le cas de la fabrication de frites pour l'émaillage des céramiques, lesquelles contiennent fréquemment de l'oxyde de bore et/ou de l'oxyde de zinc, ces derniers peuvent ainsi être introduits à basse température, ce qui diminue considérablement les envols de matières polluantes et potentiellement toxiques.

La plus faible température des réacteurs présente également l'avantage de ce que les infiltrations de verre dans les interstices des réfractaires du four sont moins importantes. En effet, la masse fondue infiltrée se solidifie plus vite dans le réfractaire du fait de la plus faible température et bouche l'interstice à un niveau plus proche de l'intérieur du four.

Un autre avantage de l'invention réside dans le fait que les verres et notamment les frites étant en général très agressifs pour les matériaux réfractaires, un niveau bas de température permet d'allonger la durée de vie du four. On peut ainsi utiliser une construction classique en verrerie : réfractaire en contact avec le verre fondu, un isolant étant placé derrière ledit réfractaire. On peut aussi choisir pour la totalité ou une partie seulement du four une solution consistant en l'utilisation d'un ensemble comprenant un réfractaire en contact avec le verre fondu, une tôle métallique refroidie étant placée derrière ledit réfractaire, cette solution étant recommandée dans le cas où l'on privilégie la durée de vie sur la consommation spécifique, et de plus, cette solution permet de supprimer les risques de coulée hors du four en raison de la grande fluidité des compositions. Le refroidissement peut être assuré par un ruissellement d'eau sur la partie extérieure de la tôle ou par un tube de circulation d'eau continu enroulé et soudé sur ladite tôle. Selon un autre mode de réalisation, l'enveloppe réfractaire est avantageusement en béton réfractaire moulé et présente un caractère

monolithique en au moins un niveau horizontal. L'enveloppe métallique peut également contribuer au refroidissement du four en étant munie d'ailettes de refroidissement, une au moins des ailettes étant de préférence au moins partiellement horizontale et faisant le tour du four autour de son axe vertical. Cette configuration permet de ne pas refroidir à l'eau l'enveloppe métallique, ce qui génère des gains énergétiques importants.

Le procédé selon l'invention fait intervenir la fusion en continu d'une composition comprenant de la silice dans un four comprenant au moins deux cuves et de préférence trois cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, la première cuve étant généralement portée à une température plus forte que la première. De la silice et du fondant de la silice sont enfournés dans la première cuve. Généralement, l'essentiel de la silice de la fritte, soit au moins 80% et de préférence au moins 90% en poids de la silice de la fritte et de préférence la totalité est enfournée dans la première cuve, laquelle est généralement plus chaude que la ou les autres cuves du four. Généralement, au moins 80% et de préférence au moins 90% en poids et même la totalité du fondant de la silice est enfourné dans la première cuve.

Les brûleurs immergés ont la double fonction de chauffer les matières vitrifiables et d'homogénéiser la composition. Compte tenu du fort brassage qu'ils produisent, le frottement et la projection des matières fondues contre les parois est habituellement à l'origine d'une usure desdites parois, non seulement sous le niveau des matières fondues mais également au-dessus, notamment au niveau de la voûte, du fait des projections importantes. Cependant l'invention permet de réduire de façon significative ce phénomène du fait des plus faibles températures nécessaires, notamment lorsque seule la première cuve présente une forte température pour fondre efficacement l'essentiel de la silice, la ou les autres cuves suivantes étant portées à une température plus modérée. Du fait de cette température plus modérée, la matière fondue est plus visqueuse et les projections et mouvements de matière fondue sont moins importants ce qui se traduit par une usure plus faible des parois. De plus, les matières fondues plus visqueuses montrent une plus faible tendance à s'introduire dans les interstices ou défauts des parois, ce qui facilite également la purge du four dans le cas d'un changement

de composition à fabriquer (réduction du temps de transition). Généralement, la première cuve est portée à la température la plus forte du four, la ou les autres cuve présentant soit une température identique soit une température plus faible. Généralement, la ou les cuves après la première, présentent une température inférieure à celle de la première, cette différence étant généralement d'au moins 40°C et pouvant aller par exemple jusqu'à 200°C. De manière préférée, lorsque le procédé selon l'invention fait usage de trois cuves, l'écart de températures entre la première et la deuxième cuve est compris entre 40 et 70°C, et l'écart de températures entre la deuxième et la troisième cuve est supérieur à 100°C.

Généralement, la première cuve est portée à une température allant de 1000 à 1350°C et plus généralement de 1230 à 1350 °C et le four comprend au moins une autre cuve portée à une température inférieure à 1300°C. Le four comprend donc généralement au moins deux cuves présentant entre elles une différence de température d'au moins 40°C, la première recevant l'essentiel de la silice et étant la plus chaude. Selon l'invention, l'usage d'une seule cuve portée à la plus haute température, suivi d'une autre cuve à une plus basse température, permet de fondre efficacement les matières vitrifiables avec un taux d'infondus final très faible, voire nul. Les grains de silice sont majoritairement fondus dans la première cuve. Les grains n'ayant pas été entièrement fondus dans la première cuve le sont dans au moins une autre cuve qui suit. Globalement, l'invention permet la réduction de l'usage de matériaux de construction onéreux du fait des plus faibles températures nécessaires et/ou des fortes vitesses de production, notamment dans le cas où au moins une cuve fonctionne à une température inférieure à celle de la première cuve, tout en procurant une absence d'infondus et avec une forte productivité.

La première cuve est équipée de moyens d'enfournement de matières vitrifiables. On introduit généralement dans cette première cuve l'essentiel de la silice nécessaire à l'élaboration de la composition finale ainsi que le fondant de la silice. Ce fondant peut être Na_2CO_3 , lequel se transforme en Na_2O au cours de la vitrification, ou de préférence CaCO_3 , lequel se transforme en CaO . Les frites pour l'émaillage des céramiques sont en effet assez pauvres en oxydes alcalins, car ces derniers confèrent au verre un coefficient de dilatation élevé, générant des fissures ou craquelures du fait d'un mauvais accord de coefficients de dilatation

entre l'émail et son support. On peut également introduire dans cette première cuve un fluidifiant tel que B_2O_3 ou ZnO . On peut également alimenter la première cuve en déchets combustibles comme par exemple des matières plastiques, du charbon, des huiles usagées, des déchets de pneu, etc, de façon à réduire les coûts énergétiques. Les matières premières peuvent être broyées ou micronisées et présenter une granulométrie fine. Cependant, grâce à son efficacité pour fusionner les matières vitrifiables (faible taux d'infondus), le four peut également être alimenté en matières premières naturelles de granulométrie relativement grossière, ce qui, dans le cas de la fusion de frites pour l'émaillage des céramiques, procure un avantage économique certain par rapport au procédé sus-mentionné dans lequel le faible temps de séjour et l'absence de brassage imposent un broyage des matières premières. En particulier, l'utilisation de sable grossier de très bas coût est possible grâce à l'emploi de ce procédé, alors que le procédé sus-mentionné ne peut fondre que de la silice finement broyée. Un tel sable grossier possède par exemple une granulométrie médiane de plus de 100 micromètres, voire de plus de 200 micromètres, et même de plus de 300 micromètres. Alternativement ou cumulativement, le procédé selon l'invention permet aussi l'emploi de matières premières peu fusibles. Compte tenu du degré intense de brassage procuré par les brûleurs immergés, il n'est pas indispensable de mélanger les matières premières avant enfournement dans chaque cuve. On peut utiliser cet avantage pour préchauffer par exemple la silice séparément des autres matières premières, par la fumée de combustion, ce qui procure une diminution du coût énergétique.

On peut introduire toutes les matières vitrifiables dans la première cuve. De préférence, on introduit cependant les matières vitrifiables autres que la silice, le fondant de la silice et le fluidifiant, dans au moins une cuve située en aval de la première cuve, et de préférence dans la cuve située directement après la première cuve, c'est-à-dire la deuxième cuve. L'ajout des matières vitrifiables autres que la silice, le fondant de la silice et le fluidifiant dans une cuve en aval de la première cuve permet de réduire le phénomène des envols de ces matières. En effet, la première cuve étant la plus chaude du four, l'introduction de ces matières dans une autre cuve se traduit par une réduction des envols de ces matières en raison de la température plus basse de la cuve d'introduction.

De préférence, on ajoute également le fluidifiant (notamment B_2O_3 et/ou ZnO) dans au moins une cuve située en aval de la première cuve, et de préférence dans la cuve située directement après la première cuve, c'est-à-dire la deuxième cuve. Ceci est plus particulièrement recommandé si la première cuve est plus chaude que la ou les autres cuves. En effet, si l'on ajoute le fluidifiant dans la première cuve, la viscosité du verre, déjà assez faible du fait de la forte température, est encore réduite. Cela a pour conséquence de favoriser les mouvements du verre en fusion et cela aggrave d'autant le problème de l'abrasion des parois de la première cuve. Le fait que le fluidifiant ne soit pas introduit dans la première cuve permet de conserver une plus forte viscosité dans la première cuve. Par ailleurs, comme le fluidifiant est introduit dans au moins une autre cuve à plus basse température que la première cuve, il est introduit en un endroit où la viscosité du verre est plus élevée du fait de la plus faible température et la diminution de viscosité que son ajout procure peut de ce fait être plus facilement toléré.

Le procédé selon l'invention présente également l'avantage de pouvoir former des frites de verre contenant aussi les agents de modification des propriétés optiques. Ces agents colorants, opacifiants ou matifiants, sont habituellement achetés séparément puis ajoutés à la fritte broyée au moment de la préparation de l'émail ou, parfois, obtenus par cristallisation à partir de la frite de verre. Il peut s'agir de pigments, insolubles dans la fritte à la température de cuisson, dont la taille est de l'ordre de la longueur d'ondes de la lumière (environ $0,4\mu m$) afin de diffuser au mieux ladite lumière. Dans le cadre de l'émaillage des céramiques, ces pigments sont généralement des spinelles, zircons ou zircons dopés tels que $CoAl_2O_4$, $3CaO.Cr_2O_3.3SiO_2$, $ZrSiO_4$ dopé au vanadium ou au praséodyme, ZrO_2 dopé vanadium ou encore $(Zn, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$. Les agents opacifiants sont quant à eux une variété de pigments blancs, tels que ZrO_2 , TiO_2 ou $ZrSiO_4$. Ces opacifiants peuvent être ajoutés à la fritte avant émaillage ou être formés à partir de la fritte par cristallisation de certains éléments de ladite fritte. Ce dernier cas est évidemment le plus avantageux économiquement puisqu'il permet la formation *in situ* des agents opacifiants et évite l'achat séparé desdits agents. De même, les agents matifiants sont des cristaux, pouvant être formés à partir des éléments de la fritte et dont la taille (idéalement proche de la longueur d'ondes de

la lumière) permet qu'ils réfléchissent de manière diffuse la lumière en surface de l'émail et donnent un effet mat ou satiné. De tels cristaux sont par exemple les silicates de zinc du type ZnSiO_3 , la wollastonite CaSiO_3 , le diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ou l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Ces cristaux peuvent également conférer à l'émail des propriétés mécaniques telles que des propriétés de résistance à l'abrasion.

Le procédé selon l'invention permet de générer *in situ*, aisément et de manière très contrôlée ces agents de modification des propriétés optiques grâce au contrôle précis des températures des cuves et à la très grande homogénéité thermique dans chaque cuve due au brassage intense généré par le brûleur immergé. La cristallisation de ces agents à partir de la fritte vitreuse requiert en effet une température basse et parfaitement adaptée à la nature des cristaux que l'on souhaite former, tandis que le contrôle de la taille des cristaux (indispensable pour optimiser leur effet optique) requiert une température parfaitement homogène et contrôlée. Le procédé selon l'invention présente alors un avantage très conséquent par rapport au procédé habituellement utilisé pour la fabrication de frites pour l'émaillage des céramiques, pour lequel la présence d'un brûleur aérien et l'écoulement du verre en couche mince sans mélange ne permettent pas un contrôle précis de la température. L'étape de cristallisation contrôlée des agents de modification des propriétés optiques est avantageusement réalisée dans la dernière cuve, celle portée à la plus basse température, de préférence la deuxième ou la troisième cuve.

L'invention a donc également pour objet un procédé de préparation de frites par fusion dans un four comprenant au moins deux cuves en série comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, ledit procédé comprenant, de préférence dans la dernière cuve, une étape de cristallisation contrôlée d'agents colorants, opacifiants ou matifiants, notamment des cristaux à base de zircone (ZrO_2), de zircon (ZrSiO_4) ou d'oxyde de titane (TiO_2) éventuellement dopés avec des ions de métaux de transition ou de terres rares, ou encore des cristaux de ZnSiO_3 , de wollastonite CaSiO_3 , de diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ou encore d'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

En outre, l'étape de cristallisation contrôlée d'oxyde de titane, particulièrement sous la forme anatase, (ou l'ajout de tels pigments déjà cristallisés) permet de conférer à l'émail, grâce à ses propriétés photocatalytiques

et d'hydrophilie photo-induite, des propriétés anti-salissures, anti-bactériennes, antifongiques et antibuée. Ces propriétés sont pleinement appréciables dans le cas des céramiques destinées au revêtement des sols et des murs, notamment en ambiance humide telle que dans les salles de bains. Dans le cas d'un carrelage
5 exposé à des projections d'eau, l'hydrophilie photo-induite de l'oxyde de titane permet par exemple un écoulement rapide de l'eau et évite la stagnation de gouttes, lesquelles déposent habituellement des salissures minérales lors de leur séchage.

Cette étape de cristallisation contrôlée peut également permettre dans la
10 fritte la formation de cristaux de taille plus importante (de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de micromètres) qui vont conférer des propriétés anti-dérapantes aux revêtements recouverts d'un émail formé à partir d'une telle fritte.

Cette cristallisation peut ensuite se poursuivre pendant la cuisson de l'émail, suivant les conditions de temps et de température de ladite cuisson. Le
15 procédé selon l'invention permet d'en tenir compte en diminuant le temps de séjour et/ou en modifiant la température de la cuve où est menée la cristallisation afin de former des cristaux de taille plus restreinte. L'avantage du procédé réside alors dans le fait que des cristaux homogènes en taille ont été formés lors de la fusion de la fritte, qui peuvent lors de la cuisson servir de nucléants et favoriser
20 une cristallisation dans la masse (« homogène ») par rapport à une cristallisation hétérogène se formant à partir de la surface. Dans certains cas, la nature des cristaux produits pendant la cuisson de l'émail peut même être différente de celle des cristaux produits pendant l'étape du procédé selon l'invention. On peut par exemple faire nucléer de très petits cristaux (par exemple dont la taille est de
25 quelques dizaines de nanomètres, donc ne provoquant aucun effet optique) lors de l'étape de cristallisation du procédé selon l'invention, ces cristaux servant ensuite de nucléants pendant la cuisson de l'émail et favorisant alors une cristallisation homogène de la phase cristalline souhaitée, avec une distribution de tailles de cristaux très étroite. Ces nucléants peuvent être par exemple des
30 cristaux de TiO_2 , de ZrO_2 , de ZrSiO_4 , ou des phases de type spinelle contenant du titane et/ou du fer, ou encore du chrome.

Selon un autre mode de réalisation, on peut ajouter des pigments minéraux déjà cristallisés dans une cuve où règne une température assez basse, ce qui

permet d'une part d'éviter la fusion desdits pigments et d'autre part de mélanger intimement lesdits pigments à la fritte de verre par le brassage du brûleur immergé.

L'invention a donc également pour objet un procédé de préparation de frites par fusion dans un four comprenant au moins deux cuves en série comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, ledit procédé comprenant, de préférence dans la dernière cuve, une étape d'ajout de pigments minéraux, notamment des spinelles, zircons ou zircons dopés tels que CoAl_2O_4 , $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, ZrSiO_4 dopé au vanadium ou au praséodyme, ZrO_2 dopé vanadium ou encore $(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$.

L'invention concerne également un procédé de préparation en continu de compositions comprenant de la silice par fusion dans un four comprenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, de la silice et du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve, au moins 90 % de la silice et au moins 90% du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve, le four étant alimenté en un fluidifiant dont au moins 90% est introduit dans la seconde cuve du four.

Les matières vitrifiables autres que la silice, le fondant de la silice et le fluidifiant sont généralement au moins un oxyde d'un métal comme l'aluminium, le magnésium, le zirconium, le titane, le manganèse, le praséodyme, le fer, le strontium, le baryum. Ces oxydes peuvent contribuer à la coloration ou à l'opacification.

La technologie de combustion immergée (brûleurs immergés) peut en outre permettre l'utilisation comme matière première de certains de ces oxydes sous une forme réduite et par exemple métallique. Notamment, le métal peut être au moins l'un des métaux suivants : Zn, Cu, Cr, Ag. L'oxydation du métal est assurée par le réglage oxydant des brûleurs de la cuve recevant ces matières premières réduites. Il suffit d'établir un excès d'oxygène qui corresponde à la quantité nécessaire pour oxyder ces matières. Ceci fonctionne bien en général si la quantité de ces matières premières réduites ne dépasse pas une certaine quantité (moins de 15% voire moins de 10% du total), car alors leur oxydation est rapide et n'affecte pas le redox du verre final. Un autre avantage de cette utilisation de

matières au degré d'oxydation réduit est la pleine utilisation de l'énergie d'oxydation de ces matières : puisque l'oxydation se produit dans la cuve même de fusion, l'énergie d'oxydation vient en déduction de l'énergie principale: il y a donc une économie d'énergie. Ainsi l'invention concerne également un procédé de
5 fabrication d'une fritte pour l'émaillage de céramiques, notamment sous forme de carrelages, dans lequel au moins un métal est ajouté aux matières vitrifiables, ledit métal étant oxydé au cours du processus de fusion.

On peut avoir intérêt à cette utilisation dans le cas où le métal est économiquement moins cher que l'oxyde.

10 L'invention est spécialement adaptée à la réalisation de frites pour l'émaillage de céramiques tels que les carrelages en grès, en terre cuite ou en faïence, par exemple celles comprenant les oxydes suivants dans les teneurs pondérales ci-dessous :

	50-70% SiO_2 ,	notamment 50-60%
15	4-20% Al_2O_3 ,	notamment 4-8%
	0-10% B_2O_3 ,	notamment 3-6%
	0-6% Na_2O ,	notamment 0-2%
	1-6% K_2O ,	notamment 2-4%
	3-20% CaO ,	notamment 7-15%
20	0-3% MgO ,	notamment 0-2%
	0-15% ZrO_2 ,	notamment 0-5%
	0-15% ZnO ,	notamment 2-10%

Le four selon l'invention comprend au moins deux cuves et comprend de
25 préférence trois cuves. Lorsque le four comprend deux cuves, la première cuve peut être portée à une température allant de 1230 à 1350 °C et la seconde cuve à une température allant de 900 à 1250°C. Le cas échéant, le réglage du degré d'oxydation de certains oxydes (comme ceux de Cu ou Cr) est réalisé dans la seconde cuve. Lorsque le four comprend trois cuves, la première cuve peut être
30 portée à une température allant de 1230 à 1350 °C, la seconde être portée à une température allant de 1000°C à 1300°C et la troisième à une température allant de 900°C à 1150°C. Le cas échéant, le réglage du degré d'oxydation de certains oxydes (comme ceux de Cu ou Cr) est réalisé dans cette troisième cuve. Dans le

cas d'un four à trois cuves, aucune matière n'est généralement enfournée dans la troisième cuve, sauf le cas échéant des pigments minéraux, lesquels ne sont pas destinés à être fondus, mais seulement à être mélangés intimement à la fritte.

5 Ainsi, généralement, le four selon l'invention comprend au moins deux cuves en série, voire trois cuves en série, deux des cuves comprenant chacune des moyens d'enfournement séparés, la première au moins pour l'enfournement de la silice et du fondant de la silice, la seconde pour l'enfournement d'autres matières comme le fluidifiant et/ou au moins un oxyde d'un métal.

10 Selon une variante de l'invention, le four comprend au moins trois cuves en série, la seconde étant portée à une température allant de 1000°C à 1300°C et la troisième à une température allant de 900°C à 1150°C, au moins un oxyde d'un métal étant introduit dans la seconde cuve du four, l'oxyde présentant plusieurs degrés d'oxydation, et le(s) brûleur(s) immergé(s) de la troisième cuve ayant une flamme suffisamment oxydante pour que le degré d'oxydation de l'oxyde
15 augmente en passant de la seconde à la troisième cuve.

Selon une autre variante de l'invention, le four comprend au moins trois cuves en série, la seconde étant portée à une température allant de 1000°C à 1300°C et la troisième à une température allant de 900°C à 1150°C et précisément ajustée de manière à faire cristalliser de manière contrôlée des
20 agents modificateurs des propriétés optiques et/ou de surface.

Un avantage supplémentaire de la conception du four en plusieurs cuves réside dans le fait qu'il est possible de fondre une composition donnée en première cuve, puis de modifier cette composition à l'aide d'au moins une cuve suivante. Cet avantage est particulièrement important dans le cas des frites pour
25 l'émaillage des carrelages en céramique (terres cuites, faïences, grès...), où le grand nombre de fabricants et la variété des supports et des procédés de cuisson de l'émail imposent un grand nombre et une grande variété de compositions. Dans le cadre du procédé selon l'invention, on peut par exemple fondre une composition unique de base dans la première cuve, puis modifier cette composition par des
30 ajouts réalisés dans la ou les cuve(s) ultérieure(s) pour s'adapter précisément aux besoins du client final. Les oxydes de base sont par exemple SiO_2 , Al_2O_3 , CaO et MgO , tandis que les oxydes ZnO et ZrO_2 , souvent utilisés pour conférer des

propriétés optiques particulières, peuvent être ajoutés en deuxième cuve. Le procédé selon l'invention permet alors une très grande flexibilité.

Les différentes cuves du four peuvent par exemple chacune avoir un volume utile (c'est-à-dire égal au volume de verre contenu) allant de 100 à 500
5 litres. Notamment, dans le cas d'un four à trois cuves, la première cuve peut avoir un volume utile allant de 250 à 350 l, la seconde un volume utile allant de 150 à 250 l et la troisième un volume utile allant de 100 à 200 litres. Au-dessus du volume utile occupé par le verre, il est recommandé de prévoir un volume libre important pour chaque cuve, par exemple allant de 0,3 à 1 fois le volume utile de
10 ladite cuve.

Le verre s'écoule de la première cuve vers la dernière par gravité. Les différentes cuves en série communiquent par le biais de gorges où de déversoirs.

Les cuves peuvent avoir toute forme adaptée, être à section carrée, rectangulaire, polygonale où même circulaire. La forme cylindrique (section
15 circulaire, l'axe du cylindre étant vertical) est préférée car elle présente l'avantage que le verre est plus efficacement homogénéisé (moins de volumes morts peu brassés). Cette forme cylindrique présente de plus l'avantage de pouvoir utiliser des réfractaires non façonnés pour la constitution du garnissage des parois, comme l'utilisation d'un béton réfractaire à liant hydraulique.

20 Les cuves peuvent être refroidies par ruissellement d'eau sur leur surface externe ou par un tube de circulation d'eau continu enroulé et soudé sur ladite tôle. Selon un autre mode de réalisation, les cuves peuvent être refroidies en l'absence d'eau, par le simple fait que l'enveloppe métallique est munie d'ailettes de refroidissement, une au moins des ailettes étant de préférence au moins
25 partiellement horizontale et faisant le tour du four autour de son axe vertical.

En sortie du four selon l'invention, la masse fondue peut être amenée vers un canal chauffé classiquement par radiation pour améliorer l'affinage ou un bassin d'affinage. Dans un tel bassin, le verre est étalé sur une faible profondeur, par exemple allant de 3 mm à 1 cm et chauffé de façon à être efficacement
30 dégazé. Cette étape d'affinage est généralement réalisée entre 1050 et 1200°C.

Ainsi, l'invention concerne également un dispositif de préparation de compositions de verre comprenant un four selon l'invention suivi d'un canal ou bassin d'affinage.

Les matières enfournées peuvent l'être à l'aide de vis sans fin.

La figure 1 représente un four à trois cuves (1,2,3) selon l'invention. Ces cuves sont équipées de brûleurs immergés 4 dont les gaz rendent la masse de verre mousseuse. Le niveau du verre est représenté par 5. La silice et le fondant de la silice sont enfournés dans la première cuve en 6. Le fluidifiant et les autres oxydes sont enfournés dans la seconde cuve en 7. Le verre passe de la première cuve vers la deuxième cuve par la gorge 8 et de la deuxième cuve vers la troisième par le déversoir 9. La seconde cuve est équipée d'une cheminée 10 pour l'évacuation des fumées. La troisième cuve peut être utilisée pour l'ajout de pigments minéraux ou encore pour la cristallisation contrôlée d'agents modificateurs des propriétés optiques (agents colorants, opacifiants, matifiants). Le verre quitte la troisième cuve pour subir une étape d'affinage dans le bassin 13. Ce bassin est chauffé indirectement à partir des brûleurs 14 au travers d'une pierre réfractaire 15. Un tel montage contribue également à la réduction des envols. Les fumées des brûleurs 14 s'échappent par l'ouverture 12. La composition de fritte finale est ensuite évacuée en 16 pour aller à une station de laminage non représentée, permettant d'obtenir de petits carrés de fritte pouvant aisément être broyées. Un broyage à l'eau est également possible.

Selon cette configuration de four, et dans le cadre de la réalisation d'une fritte de verre pour l'émaillage de carrelages en faïence, la première cuve peut être portée à 1300°C, la seconde à 1250°C et la troisième à 1130°C. La fritte de verre produite possède la composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	55,4%
25	Al ₂ O ₃	14,6%
	B ₂ O ₃	1%
	CaO	20,1%
	ZnO	2,1%
	Na ₂ O	4,8%
30	K ₂ O	2%

Du fait de l'introduction de B₂O₃ et ZnO en deuxième cuve, les envols restent limités, de l'ordre de 10% en masse par rapport aux oxydes introduits. La température, homogène et précisément contrôlée, qui règne dans la troisième

cuve, permet la cristallisation de cristaux d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) à partir du bain de verre. Ces cristaux, d'une taille homogène d'environ 0,2 micromètres, qui croît ensuite à 0,5 micromètres pendant l'étape de cuisson, confèrent à la couche d'émail cuit un aspect mat ou satiné.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation en continu de compositions de frites de verres comprenant de la silice et destinées à l'émaillage de céramiques par fusion dans un four comprenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, de la silice et du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve.
2. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** au moins 90 % de la silice et au moins 90% du fondant de la silice sont enfournés dans la première cuve.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le porteur de silice est du sable grossier possédant une granulométrie médiane de plus de 100 micromètres, notamment de plus de 200 micromètres.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le four est alimenté en un fluidifiant dont au moins 90% est introduit dans la seconde cuve du four.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** la première cuve est chauffée à une plus forte température que la ou les autres cuves du four.
6. Procédé selon la revendication précédente **caractérisé en ce que** la différence de température entre la première cuve et la ou les autres cuves est d'au moins 40°C.
7. Procédé selon la revendication précédente **caractérisé en ce que** la première cuve est portée à une température allant de 1230 à 1350 °C et en ce que la ou les autres cuves sont portées à une température d'au plus 1300°C.
8. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** le four comprend au moins trois cuves en série, la seconde étant portée à une température allant de 1000°C à 1300°C et la troisième à une température allant de 900°C à 1150°C.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition finale comprend les oxydes suivants dans les teneurs pondérales ci-dessous :

50-70% SiO₂, notamment 50-60%

4-20% Al_2O_3 ,	notamment 4-8%
0-10% B_2O_3 ,	notamment 3-6%
0-6% Na_2O ,	notamment 0-2%
1-6% K_2O ,	notamment 2-4%
3-20% CaO ,	notamment 7-15%
0-3% MgO ,	notamment 0-2%
0-15% ZrO_2 ,	notamment 0-5%
0-15% ZnO ,	notamment 2-10%

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins un oxyde d'un métal est introduit dans la seconde cuve du four.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins un métal est ajouté aux matières vitrifiables, ledit métal étant oxydé au cours du processus de fusion.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il comprend une étape de cristallisation contrôlée, d'agents colorants, opacifiants, ou matifiants, de préférence en dernière cuve.
13. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** les cristaux formés sont à base de zircone (ZrO_2), de zircon (ZrSiO_4) ou d'oxyde de titane (TiO_2) éventuellement dopés avec des ions de métaux de transition ou de terres rares, ou encore des cristaux de ZnSiO_3 , de wollastonite CaSiO_3 , de diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ou d'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.
14. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'on forme par cristallisation des cristaux de TiO_2 sous forme anatase afin de conférer à l'émail des propriétés antisalissures, anti-bactériennes, antifongiques et antibuée.
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il comprend une étape d'ajout de pigments minéraux.
16. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** les pigments minéraux sont des spinelles, zircons ou zircons dopés tels que CoAl_2O_4 , $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, ZrSiO_4 dopé au vanadium ou au praséodyme, ZrO_2 dopé vanadium ou encore $(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$.

17. Fritte de verre pour l'émaillage des terres cuites, grès ou faïences obtenue par le procédé de l'une des revendications précédentes.
18. Four pour la fusion en continu d'une composition comprenant de la silice, ledit four comprenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues.
19. Four selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins trois cuves en série.
20. Four selon l'une des revendications de four précédentes, **caractérisé en ce que** deux des cuves comprennent chacune des moyens d'enfournement séparés.
21. Four selon l'une des revendications de four précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend une enveloppe réfractaire en contact avec le verre fondu, une tôle métallique étant placée derrière ledit réfractaire.
22. Four selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'enveloppe réfractaire est en béton réfractaire moulé.
23. Four selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'enveloppe métallique est munie d'ailettes de refroidissement, une au moins des ailettes étant de préférence au moins partiellement horizontale et faisant le tour du four autour de son axe vertical.
24. Dispositif de préparation de compositions de verre comprenant un four de l'une des revendications de four précédentes, suivi d'un canal ou bassin d'affinage.

1/1

