

804175



1968

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B.01</u>
GRUPO <u>J</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA),
Boulevard Victor Hugo, nº 62,

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE GRANULACION DE MATERIAS PULVERULENTAS"



DIC. 1968

La presente invención se refiere a la granulación de materias pulverulentas y más particularmente de cargas o de porciones de cargas vitrificables o cerámicas en presencia de al menos un carbonato alcalino tal como el carbonato de sosa, los gránulos así obtenidos están destinados a ser introducidos ulteriormente, en un horno de fusión o de recocido.

El procedimiento según la invención está caracterizado porque la carga pulverulenta, adicionada de agua, es granulada a una temperatura superior a la temperatura máxima de estabilidad de los hidratos superiores, fusibles en su agua de cristalización, en presencia de carbonatos alcalinos, y porque los gránulos así obtenidos son progresivamente deshidratados hasta eliminación del agua de los hidratos inferiores de los carbonatos alcalinos.

La cantidad de agua o de líquido para su realización es aquella que se utiliza usualmente para la granulación de las materias pulverulentas, prácticamente 6 a 14 por ciento de peso con relación a la carga a granular.

La solicitante ha observado que los gránulos obtenidos por adición de esta cantidad de agua y tratamiento subsecuente de la mezcla sin precauciones particulares en el granulador o en una hilera de extrusión, o también en un aparato para compactar por presión en un molde, presenta el inconveniente de disgregarse por caldeamiento, lo que es un mayor inconveniente desde el punto de vista de la utilización ulterior de los gránulos en un horno de tratamiento a alta temperatura. Este fenómeno debe ser atribuido al hecho que los hidratos de carbonato alcalino formados en el curso de la granulación funden en su agua de cristalización,



1958

produciendo una fase líquida que disgrega los gránulos. Por ejemplo, en el caso particular en que el carbonato alcalino es un carbonato de sodio, si la granulación es efectuada por debajo de 33 grados centígrados aproximadamente, se forma polihidratos de carbonato de sosa que funden en su agua de cristalización por debajo de esta temperatura.

Por el contrario, si se practica la granulación por encima de 33 grados 5, no se forman más polihidratos de CO_3Na_2 (carbonato de sosa) sino sólo el monohidrato, el cual pierde por caldeoamiento su agua de cristalización sin fundirse. Es por lo que, si se deshidrata ulteriormente conforme al procedimiento de la invención, por ejemplo, por caldeoamiento, los gránulos preparados por encima de 33 grados centígrados se provoca la descomposición progresiva del hidrato con la formación de cristales de carbonato anhidro. Se observa, entonces que en el curso de este caldeoamiento no solamente los gránulos no presentan tendencia alguna al deslizamiento sino que la formación de cristales de carbonato anhidro refuerza considerablemente su resistencia mecánica.

Este fenómeno es importante porque permite alimentar los hornos de fusión con materias granuladas sólidas, es decir, con una gran facilidad de manutención y, aprovechamiento de la velocidad de fusión acrecentada. Permite, además, precalentamiento comodamente, y sin envío de polvo, ni disgregación, las materias a ahornar y, por consiguiente, de aumentar notablemente el rendimiento del horno de fusión. Este precaldeoamiento puede ser efectuado en particular hasta una temperatura suficientemente elevada para que una parte al menos de los gases de constitución de las



substancias químicas contenidas en los gránulos sean evacuadas. Es bien conocido que, en este caso, el rendimiento térmico del horno de fusión es notablemente mejorado.

5 El procedimiento de la invención se aplica de modo particularmente ventajoso a la granulación de primeras materias en las industrias cerámicas o vidrieras, las cuales comprenden, como se sabe, carbonatos alcalinos.

Ejemplo 1 :

10 La carga a tratar es la de una composición para vidrio de luna usual. Ella contiene esencialmente:

	arena	1.088 kilogramos	
	CO_3Na_2	310	"
	SO_4Na_2	70	"
15	caliza	171	"
	dolomita	232	"
	feldespato	65	"

20 Esta carga pulverulenta se humedece previamente con 4 por ciento de agua en un mezclador según los métodos usuales, después es enviada en un recipiente giratorio de granulación en donde se pulveriza el agua de modo que haya en total de 12 por ciento de agua en los gránulos obtenidos.

25 Como es sabido, lo esencial es obtener una cierta plasticidad de la carga en el recipiente para permitir la granulación.

30 La proporción óptima de agua es de 11 a 12 por ciento. Las proporciones relativas de agua introducida en el mezclador y en el recipiente no son de influencia notable. La designación del 4: por ciento de agua



introducida previamente en el mezclador tiene en el presente ejemplo a que este valor es el utilizado ordinariamente para la manutención de las composiciones vidrieras.

5 Conviene igualmente hacer resaltar que es posible introducir una parte de carbonato de sosa necesario en la composición vidriera bajo forma de una solución, en el agua añadida a la carga para la granulación.

10 Conforme a la invención, la carga así humedecida es sometida a la granulación en el recipiente, estando mantenida la temperatura por encima de 35 grados aproximadamente.

Para mantener esta temperatura se puede utilizar diferentes medios, tales como :

15 - precalentamiento de la arena en un secador de arena hasta cerca de 80 o 100 grados centígrados de su introducción en el mezclador. El recipiente granulador es entonces simplemente calorifugado;

20 - calentamiento de las materias en el mismo recipiente por medio de una débil llama dirigida hacia el interior del recipiente o de un radiador eléctrico irradiante hacia el interior del mismo;

- pulverización en el recipiente de agua o de una solución de carbonato de sosa a una temperatura de 90 grados a 100 grados centígrados;

25 - proyección en el recipiente de vapor de agua recalentada. En este caso, conviene asegurarse que el agua de condensación del vapor es recogida en el recipiente en una medida suficiente para conservar la cantidad de agua necesaria a la granulación.

30 La granulación según la invención se puede



5 practicar en cualquier otro tipo de granulador que en un recipiente giratorio, por ejemplo, por el paso a través de una hilera de extrusión o por presión compacta en un molde. Todos estos procedimientos en la medida conveniente en que se prevé cada vez los medios necesarios para que la carga esté mantenida a una temperatura superior a 35 grados aproximadamente durante la operación de compactación o de granulación.

10 Los gránulos así obtenidos son seguidamente secados y deshidratados, por ejemplo, calentándolos progresivamente hasta 100 - 110 grados centígrados. Si los gránulos están destinados a ser introducidos en un horno donde serán inmediatamente expuestos a una temperatura elevada como es, en general, el caso en la industria vidriera; es necesario que el secado de los gránulos y la deshidratación del monohidrato de carbonato de sosa se efectúe antes del enhornamiento. Se observa, en efecto, que en caso contrario, los gránulos, explotan en el horno por vaporización brutal de su agua de constitución lo que es contrario al efecto deseado. Al contrario, si los gránulos deben ser introducidos en un dispositivo de precalentamiento más moderado o en un horno de fusión tal como un horno eléctrico de bóveda fría donde el calentamiento es progresivo, la operación de deshidratación necesaria según el procedimiento de la invención podrá efectuarse en el sistema de precalentamiento o en dicho horno de fusión es, decir que en este caso una parte de las operaciones caracterizando la invención se efectúa en una instalación que es parte integrante del mismo horno.

30 La solicitante ha apreciado la resistencia



mecánica de los gránulos obtenidos como queda descrito anteriormente, el recipiente giratorio determinando su resistencia a la compresión entre dos placas de acero. Las resistencias medias observadas para gránulos esféricos de 10 milímetros de diámetro antes del secado deshidratante (después de un almacenamiento de 24 horas) es de 4 a 5 kilogramos. Después de la deshidratación por calentamiento progresivo hasta 110 grados centígrados, se observa que la resistencia pasa a 9 kilogramos. La solicitante ha observado, igualmente, que después de un calentamiento suplementario hasta 600 grados centígrados, la resistencia de los gránulos al aplastamiento permanece todavía superior a un kilogramo.

Las medidas efectuadas por la solicitante han demostrado que la resistencia de los gránulos aumenta con su tamaño. Para un diámetro de 20 milímetros la resistencia medida antes del secado deshidratante es de 11 kilogramos (en vez de 4 a 5 para los gránulos de 10 milímetros). A este respecto será ventajoso preparar los gránulos lo más gruesos posibles. Sin embargo, la solicitante ha observado que los gránulos demasiados gruesos tienen una mayor tendencia a explotar en el curso del precalentamiento o en el horno de fusión, lo que parece ser imputable a una porosidad insuficiente que no permite a los gases residuales u otros gases de constitución escaparse libremente. Prácticamente, en lo que concierne a las aplicaciones vidrieras, la solicitante ha encontrado que el diámetro favorable de los gránulos está comprendido entre 5 y 20 milímetros y de preferencia entre 8 y 15 milímetros, siendo ésto admisible cuando todos los elementos de la carga vidriera están reunidos en el gránulo.

Si se considera que para la unión es suficiente una



resistencia de los gránulos de partida del orden de 2 kilogramos para efectuar las operaciones de manutención y de precaldeamiento, se concibe que los gránulos obtenidos por el procedimiento según la invención son perfectamente aptos a las manipulaciones necesarias para la alimentación de un horno de fusión así como para las operaciones eventuales de precaldeamiento, particularmente en la industria vidriera. Estando demostrado que estos gránulos utilizables en vidriería, bien directamente, bien después del precaldeamiento, para la alimentación de un horno de fusión, pueden ser realizados por un procedimiento muy simple, a bajo precio de costo sin agregación alguna de substancia extraña a título de mezcla, se concibe que representan un progreso notable con relación al artículo anterior.

Conviene observar que dado la pequeña velocidad de rehidratación del monohidrato de carbonato de sosa y lo compacto y la elevada resistencia mecánica de los gránulos antes del secado y deshidratación, es posible de intercalar una operación de almacenamiento de los gránulos sin ninguna precaución especial antes de practicar la deshidratación que constituye la última fase del procedimiento según la invención.

En el ejemplo anterior, se ha considerado la granulación de una carga para la industria vidriera conteniendo todas las materias necesarias a la formación del vidrio. Sin embargo, como se ha dicho, el procedimiento según la invención se puede igualmente aplicar a cargas complementarias destinadas particularmente a la industria vidriera, por ejemplo, a porciones de carga conteniendo únicamente los carbonatos alcalinos y alcalino-terreos,



con exclusión de las materias silíceas o de otros consti-
tuyentes de la carga vidriera. Esto puede ser útil, por
ejemplo, para revalorizar los residuos del picado si gran
valor comercial, que se encuentran particularmente en la
5 explotación de las canteras. Estos polvos de caliza o de
dolomita ofrecen, en general, dificultades de manutención,
pero la solicitante ha observado que es posible, por la
realización de la invención, juntarlos en gránulos utiliza-
bles en los hornos de vidrieria y de mejorar, por consiguie-
10 ente con ellos considerablemente las ventas.

Según la invención, se añadira a los polvos una
cierta cantidad de carbonato de sosa (o de potasa) con una
cantidad de agua apropiada como se ha dicho anteriormente.
Si los residuos a granular están destinados a aplicaciones
15 en las cuales los iones alcalinos no presentan interés algu-
no, conviene, naturalmente, limitar la adición de carbonato
alcalino a la cantidad mínima necesaria para la granulación,
que es de 5 por ciento apróximadamente.

Si los residuos a granular son por el contrario
20 destinados a usos en los que los iones alcalinos son útiles
como, por ejemplo, en la industria vidriera, se añadirá
los carbonatos alcalinos en la proporción económicamente
favorable, proporción que puede variar considerablemente
según las condiciones geográficas.

25 Ejemplo 2 :

La solicitante ha mezclado y granulado de este modo
los residuos de caliza y de dolomita por extrusión de una
carga de dichos residuos de granulometría inferior a 0,2
milímetros, adicionada de 20 por ciento de carbonato de sosa,
30 estando introducido este último parcialmente dentro de



agua de humidificación de la carga. La extrusión de la pasta
humeda tiene lugar a una temperatura de 40 grados centígra-
dos a través de una hilera produciendo cilindros extruidos
de 2 milímetros de diámetro, El producto extruido es divi-
5 dido en secciones de 4 milímetros de longitud apróximada-
mente que son seguidamente calentadas progresivamente hasta
110 grados centígrados sobre un tapiz metálico sin fin que
atraviesa un horno de coción.

Los gránulos obtenidos de este modo adquieren una
10 gran resistencia mecánica y pueden conservarse sin precaución
especial, sin riesgo de disgregación de los gránulos. Consti-
tuyen pués la materia prima escogida para la alimentación
de los hornos de fusión del vidrio.

Con todo lo que precede, se ha considerado, para
15 fijar las idéas, el caso particular en el que el agente de
ligazón de la materias pulverulentas para formar el gránulo
es de carbonato de sosa. Se concibe que otro carbonato al-
calino, particularmente el carbonato de potasa, pueda con-
venir, eventualmente en asociación con un carbonato de sosa.
20 Las condiciones operatorias de realización del procedimiento
deben, en este caso, estar ajustadas para tener en cuenta
la temperatura máxima de descomposición de los hidratos de
carbonato de potasa. Prácticamente, la solicitante ha
observado que si la carga a granular contiene cantidades
25 notables de carbonato de potasa, por ejemplo, superiores
a 20 por ciento del total de los carbonatos alcalinos, la
temperatura de granulación ha de ser superior a 130 grados
centígrados apróximadamente que es la temperatura de fusión
en su agua de los hidratos superiores de carbonato de postasa.

30 A esta temperatura relativamente elevada, la

6 DIC.



deshidratación del hidrato inferior de carbonato de potasa se produce ya, de suerte que basta para mantener los gránulos formados durante un período suficiente a esta temperatura para obtener su deshidratación.

5 Se concibe que este tratamiento térmico a 130 grados descompone y deshidrata en el mismo tiempo el monohidrato de carbonato de sosa.

10 En la descripción que precede se utiliza, la palabra "gránulos". Queda entendido que la invención se aplica igualmente en el caso en que se dé a las materias pulverulentas dimensiones más importantes, los elementos obtenidos - por ejemplo, por compactación en un molde - pudiendo presentarse bajo la forma de aglomerados o de briquetas.

N O T A

15 En resumen, la presente invención se contrae a las siguientes reivindicaciones:

1ª.- "Procedimiento de granulación de materias pulverulentas", caracterizado porque la carga pulverulenta adicionada de agua, es granulada a una temperatura superior a la temperatura máxima de estabilidad de los hidratos superiores, fusibles en su agua de cristalización, de los carbonatos alcalinos presentes, y porque los gránulos obtenidos de este modo, son progresivamente deshidratados hasta la eliminación del agua de los hidratos inferiores de los carbonatos alcalinos.

2ª.- "Procedimiento de granulación de materias pulverulentas", según la 1ª reivindicación, caracterizado porque los gránulos destinados a ser introducidos en el horno donde son inmediatamente expuestos a una temperatura elevada pueden provocar su explosión estando deshidra-

30



tados antes de su enhornamiento.

3a.- "Procedimiento de granulación de materias pulverulentas",
según 1ª reivindicación, caracterizado porque los grá-
nulos destinados a ser introducidos en un horno donde
5 su caldeoamiento es progresivo están sometidos a la
operación de deshidratación dentro del mismo horno.

4a.- "PROCEDIMIENTO DE GRANULACION DE MATERIAS PULVERULENTAS"
según queda descrito y reivindicado en la precedente
memoria y nota reivindicatoria que constan de 12 páginas
10 mecanografiadas.

Madrid, 6 DIC. 1968
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.