

361469

14

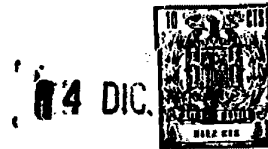


MEMORIA DESCRIPTIVA
DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA
A FAVOR DE LA COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA)
BOULEVARD VICTOR HUGO, N.º 62,

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE GRANULACION DE MATERIAS PULVERULENTAS
CONTENIENDO CARBONATOS DE METALES-ALCALINO-TERREOS Y/O
DE MAGNESIO".



La presente invención se refiere a la granulación de materias pulverulentas conteniendo carbonatos alcalino-terreos y/o de magnesio y en particular de caliza y/o de dolomita, como corrientemente se encuentra en las cargas de primeras materias destinadas a las industrias cerámicas y vidrieras.

Se sabe que es ventajoso por muchos motivos transformar estas primeras materias pulverulentas, de granulometrías distintas, en gránulos de dimensiones notables, por ejemplo de 2 a 20 milímetros aproximadamente antes de introducirlos en los hornos de fusión de vidrio o de recocido de materias cerámicas o refractarias.

Una de las importantes ventajas que procura esta técnica es facilitar el almacenamiento y la manutención de las primeras materias y también oponerse a la formación de residuo a la disgregación de los constituyentes de la mezcla. Ciertos autores ven igualmente en la granulación de las cargas vidrieras un medio de favorecer la elaboración y el afinado del vidrio en el horno de fusión,

Queda entendido que la expresión "granulación" utilizada aquí designa, no solamente la transformación de las mezclas pulverulentas de partida en gránulos propiamente dichos, de forma aproximadamente esférica por tratamiento de las primeras materias en una cubeta o tambor rotativo, sino también la fabricación de gránulos, por ejemplo cilíndricos, por prensado de las primeras materias húmedas a través de una hilera o también por compactación de las materias por compresión en un molde para formar bolitas, bolas, briquetas, etc.

La solicitante se ha propuesto realizar un procedimiento de granulación de las cargas pulverulentas conteniendo y/o dolomita para fabricar gránulos, briquetas, bolas, etc; que poseen las características siguientes :

a) Gran resistencia mecánica al frío, permitiendo el almacenamiento, el transporte y la manipulación sin precaución especial.

24 DIC.



b) Buena resistencia a la abrasión para que no se produzcan polvos en cantidades importantes, durante las manipulaciones.

5 c) Conservación de una resistencia suficiente a la abrasión y al aplastamiento hasta temperaturas del orden de 400 grados a 600 grados centígrados con el fin de permitir el caldeoamiento de los gránulos en los dispositivos usuales sin disgregación o envío de polvos y sin que los gránulos exploten en el curso de este precaldeoamiento.

10 Otro fin de la invención es hacer posible la fabricación de gránulos que presenten estas cualidades, sin adición en la carga de substancias extrañas inútiles o perjudiciales, a título de aglutinante.

15 El procedimiento según la invención está caracterizado porque la carga pulverulenta conteniendo carbonatos alcalino-terreos y/o de magnesio es granulada después de la adición de agua y de hidróxido alcalino, los gránulos así formados son seguidamente sometidos a un caldeoamiento a una temperatura y durante un período suficiente para provocar la reacción del hidróxido alcalino en presencia de los carbonatos alcalino-terreos y/o de magnesio.

20 Corrientemente, el hidróxido alcalino estará constituido por sosa caustica.

25 Se sabe que la reacción realizada en el procedimiento de la invención conduce a la formación de carbonatos alcalinos y de hidróxidos alcalino-terreos o de magnesio según una ecuación tal como la indicada a continuación que es relativa al caso de la sosa caustica y de CO_3Ca :



30 La solicitante ha observado que la reacción del hidróxido alcalino sobre los carbonatos alcalino-terreos y/o de magnesio tiene por efecto aumentar considerablemente la resistencia mecánica de los gránulos y de conferirles las deseadas cualidades citadas anteriormente.



Se sabe que para granular materias pulverulentas dentro de un tambor rotativo, pasando a través de una hilera, etc. conviene adicionar a estas materias, cierta cantidad de agua y otra fase líquida para obtener una pasta de una plasticidad favorable a la granulación. Generalmente, se considera que en el momento de la granulación la cantidad total de fase líquida debe ser del orden de 6 por ciento a 14 por ciento.

Cuando los gránulos están moldeados, se les somete según la invención, a un caldeoamiento destinado a acelerar la reacción de la sosa caustica sobre los carbonatos alcalinos-terreos. Esta reacción, muy lenta en frío, se produce ya con una velocidad satisfactoria a temperaturas del orden de 70 grados a 80 grados centígrados, pero en la práctica es preferible calentar progresivamente los gránulos hasta cerca de 100/110 grados centígrados. En efecto, en este caso, no solamente se beneficia de una velocidad de reacción muy elevada sino que además, se elimina el agua de constitución de los gránulos, lo que permite someterlos ulteriormente, sin precauciones especiales a operaciones de precaldeoamiento e incluso de introducirlos directamente en el horno de alta temperatura, lo que no sería posible si en los gránulos quedara una cantidad notable de agua que, por vaporización parcial, haría explotar los gránulos;

La adición de agua y de sosa caustica a las materias pulverulentas a granular puede ser efectuada juntamente e por separado y en cualquier orden. Así pues se puede humedecer primero las materias pulverulentas con agua para obtener una pasta consistente y añadir la sosa caustica en el granulador. Se puede también introducir la sosa caustica en un dispositivo de pre-mezclado antes del granulador. La sosa caustica puede ser introducida bajo forma de lejía de cualquier concentración deseada, eventualmente caliente, compatible con la composición futura de los gránulos a obtener. En particular, la lejía de



sosa caustica puede aportar la totalidad del agua de humidificación y/o la totalidad de Na_2O de la composición.

5 La solicitante ha observado que, según la temperatura en que se efectúe la granulación, por ejemplo 20, 40 o 60 grados centígrados, una cierta cantidad de cal y de magnesia hidratada puede ya formarse a partir de la puesta en contacto de la sosa caustica con la caliza o la dolomita. Este fenómeno puede ocasionar con el tiempo riesgos de solidificación de la carga a granular sobre todo cuando la granulometría de las materias pulverulentas es particularmente fina y el contenido en sosa caustica particularmente elevada. Conviene, en tal caso, someter a la granulación la carga inmediatamente después de la premezcla. En caso contrario, se puede, si se desea, prever un almacenamiento de las cargas pulverulentas humidificadas. En efecto, el porcentaje de reacción de la sosa caustica sobre los carbonatos de cal y de magnesia es entonces bastante débil para conservar el estado favorable para la granulación, y no impide de ningún modo que esta reacción se prosiga después de la granulación.

10

15

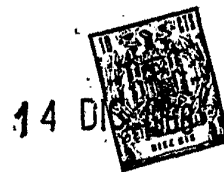
El porcentaje de reacción después de la granulación y sin caldeoamiento aumenta con el tiempo pero este aumento sigue siendo débil con temperaturas inferiores a 40 o 50 grados centígrados. Por consiguiente, es necesario provocar la formación rápida de cal y de magnesia hidratadas por elevación de la temperatura después de la granulación. Entonces los gránulos adquieren rápidamente una gran resistencia al aplastamiento y son fácilmente almacenables sin riesgo de solidificación. Además, de esta forma, se evita una carbonatación parcial de la sosa caustica que, en caso contrario podría producirse durante una prolongada permanencia de los gránulos al aire libre.

20

25

En los siguientes ejemplos, se da precisiones sobre la resistencia mecánica de los gránulos al aplastamiento, sobre su resistencia a la abrasión, así como sobre su aptitud al almacenamiento.

30



Estas medidas se han hecho de la siguiente forma:

1ª.- En lo que concierne la resistencia mecánica de los gránulos al aplastamiento se ha medido en kilogramos la carga que puede soportar un gránulo colocado entre dos placas de acero.

5 2ª.- La medida de la resistencia a la abrasión es efectuada haciendo girar una carga de 100 gramos de gránulos en una rueda hidráulica de 150 milímetros de diámetro durante media hora a la velocidad de 20 revoluciones/minuto y se mide la proporción de polvo producido. Esta prueba es particularmente severa y representa las
10 condiciones extremas que no se encuentran en la práctica vidriera.

3ª.- La aptitud de los gránulos para el almacenamiento está determinada haciendo permanecer los gránulos en una atmósfera de 30 grados centígrados y teniendo un grado higrométrico de 80 por ciento. Se mide la recuperación de peso en tanto por ciento por duraciones
15 determinadas de almacenamiento del orden de 1 a 6 semanas por ejemplo.

Ejemplo 1 :

Se propone fabricar un vidrio cuya composición química es la siguiente :

	SiO ₂	70,77 por ciento
20	Al ₂ O ₃	1,10 por ciento
	CaO	11,00 por ciento
	MgO	3,04 por ciento
	Na ₂ O	13,75 por ciento
	Oxidos varios	0,34 por ciento

25 Según los procedimientos convencionales, la carga a enhornar estaría constituida, por ejemplo, de la siguiente forma:

	arena	1088 kilogramos
	caliza	171 kilogramos
	dolomita	232 kilogramos
30	feldespato	65 kilogramos
	CO ₃ Na ₂	310 kilogramos
	SO ₄ Na ₂	70 kilogramos



pero, según la invención, los dos últimos constituyentes, es decir aquellos que aportan el óxido de sodio, son reemplazados por sosa caustica en la proporción indicada en el cuadro I. Este cuadro indica igualmente la cantidad exacta de agua o de lejía de sosa caustica, introducida bien en la mezcladora, es decir antes de pasar al granu-
 5 lador, bien en el propio granulador y la concentración de lejía utilizada. Las condiciones operatorias, son, como se ve, muy diversas tanto en lo que concierne la proporción de sales alcalinos reemplazados por la sosa caustica como en lo que se refiere a las modalidades de intro-
 10 ducción de dicha sosa caustica.

CUADRO I

Ejemplo	% de Na ₂ O de sosa caustica	M e z c l a d o r a				A la entrada de la cubeta	Pulverización en la cubeta	
		Peso CO ₃ Na ₂ Kg.	Peso sulfato Kg.	Peso de agua Kg.	Peso y cantidad de lejía de sosa Kg.	Peso de la lejía de sosa (Kg.) o agua	Peso y cantidad de la lejía Kg.	Peso de agua Kg.
a	20 %	238	70	-	143 (38 %)	-	-	173
b	40 %	166	70	-	252 (43 %)	-	-	115
c - 1	55 %	112	70	-	243 (39 %)	-	109 (50%)	-
- 2	55 %	112	70	-	109 (50 %)	-	243 (39%)	-
- 3	55 %	112	70	-	109 (50 %)	190 (lejía a 50%)	-	106
- 4	55 %	112	70	106	-	-	299 (50%)	-
- 5	55 %	112	70	-	299 (50 %)	106 Kg (agua)	-	-
d	94 %	-	30	-	109 (50 %)	-	400 (50%)	-

La granulometría de la arena y de las otras primeras materias pulverulentas es inferior al milímetro con una proporción importante, (80 % aproximadamente) inferior a 0,5 milímetro. Los granulos que salen del granulador, que tienen un diámetro de 10 milímetros, son llevados
 30 hasta una temperatura de 100 a 110 grados centígrados con el fin de provocar la reacción del hidróxido de sodio sobre los carbonatos alcali-
 no-terreos; Los gránulos adquieren entonces una buena resistencia mecánica



Es así como, por ejemplo, los gránulos de la muestra (a) que solo tenían al salir de la granulación una resistencia al aplastamiento de 1 kilogramo, efectuada a 20 grados centígrados, ven su resistencia pasar a 26 kilogramos después del caldeoamiento hasta 110 grados centígrados. Asimismo, los gránulo (b) que solo tenían al salir del granulador una resistencia de 1 a 6 kilogramos ven pasar esta a 27 kilogramos después del caldeoamiento hasta 110 grados centígrados.

Es de notar que esta resistencia mecánica se conserva en una medida suficiente durante el caldeoamiento ulterior de los gránulos, previamente a su utilización en un horno de fusión/vidrieria. Es así como a 400 grados centígrados la resistencia de los granulos (a) es todavía de 10 kilogramos y la de los gránulos (b) de 13 kilogramos.

Además, la resistencia a la abrasión es igualmente satisfactoria, es decir que después del caldeoamiento hasta 110 grados centígrados los gránulos (a) no proporcionan más que un 15 por ciento y los gránulos (b) que 9 por ciento de polvos en la prueba de abrasión muy severa citada anteriormente.

Ejemplo 2 :

Se propone fabricar un vidrio que tiene la siguiente composición química:

SiO ₂	70 por ciento
Al ₂ O ₃	0,86 por ciento
CaO	12,48 por ciento
MgO	1,16 por ciento
Na ₂ O	14,54 por ciento
Óxidos diversos	0,96 por ciento

Para fabricar este vidrio, la carga convencional, tendrá la composición siguiente:

arena	584 kilogramos
caliza	170 kilogramos



dolomita	40 kilogramos
Alúmina	5 kilogramos
CO_3Na_2	185 kilogramos
SO_4Na_2	30 kilogramos

5 pero, según la presente invención, el sulfato de sosa y el carbonato de sosa son reemplazados en totalidad o en parte por sosa caustica. La granulación estando efectuada como en el ejemplo precedente, a 20 grados centígrados, las modalidades de introducción de las diferentes primeras materias están detalladas en el cuadro II. Para permitir una susti

10 tución a 100 por ciento por sosa caustica, es menester en ciertos casos, pulverizar en el granulador una lejía de una concentración superior a 50 por ciento. Practicamente, se ha utilizado una lejía a 70 por ciento. La resistencia al aplastamiento de los gránulos obtenidos en dichas

15 condiciones así como su resistencia a la abrasión son semejantes a las observadas en lo que concierne los gránulos del ejemplo 1.

CUADRO II

Ejemplo % de Na_2O de sosa caustica	<u>Mezcladora</u>				<u>A la entrada</u> <u>de la cubeta</u>	<u>Pulverización</u> <u>en la cubeta</u>	
	Peso CO_3Na_2 kg	Peso sulfato kg	Peso agua kg	Peso y cantidad de la lejía de sosa kg	Peso de la lejía de sosa (kg) o de agua	Peso y cantidad de la lejía kg	Peso de agua kg
e - 1 78 %	7	30	--	69 (50%)	--	203(50%)	--
-- 2 100 %	--	--	--	196 (56%)	--	110 (70%)	--
-- 3 100 %	--	--	--	112 (35%)	--	194(70%)	--

Ejemplo 3 :

En este ejemplo, la granulación es efectuada no en un granu-
lador rotativo sino en una hilera. La carga tiene la composición si-
guiente:

30	arena	584 kilogramos
----	-------	----------------



	caliza	170 kilogramos
	dolomita	40 kilogramos
	alúmina	5 kilogramos
	SO_4Na_2	30 kilogramos
5	CO_3Na_2	35 kilogramos
	lejía de 45 %	252 kilogramos

Así el 65 por ciento de Na_2O son aportadas bajo forma de lejía de sosa caustica. Conviene, para evitar el riesgo de solidificación, efectuar la granulación inmediatamente después de la mezcla de la carga con la lejía de sosa caustica o bien se puede igualmente introducir en el momento de la pre-mezcla, la mitad aproximadamente de la lejía de sosa caustica la otra mitad se añade inmediatamente antes del paso por la hilera para un almacenamiento prolongado, por ejemplo de algunas horas, debe ser, por una razón cualquiera, efectuado entre la premezcla y la granulación.

La hilera produce cilindros de 10 milímetros de diámetro que son cortados en trozos de 20 milímetros de largo, siendo éstos seguidamente llevados, conforme a la invención, hasta una temperatura de 100 a 110 grados centígrados. La resistencia al aplastamiento de estos cilindros medida según el diámetro y la resistencia a la abrasión son consignadas en el cuadro III.

CUADRO III

Resistencia mecánica (kilogramos)	Abrasión (% de residuos)							
	después caldeoamiento a :							
	20?	110?	400?	600?	20?	110?	400?	600?
25	1	21	9	4	0 - 2%	9 %	15 %	40 %

Se ve que las características mecánicas de los gránulos obtenidos por los diferentes ejemplos citados anteriormente permiten



su precaldeamiento, por ejemplo a 400 grados centígrados, con el fin de acrecentar el rendimiento del horno de fusión, bien por la apertura previa de calorías, (con la recuperación de calor perdido), bien por desprendimiento de una parte de los gases de constitución contenidos en la carga, previamente al enhornamiento, como por ejemplo el gas carbonico de los carbonatos. En particular, la solicitante ha observado que si se realiza este precaldeamiento en un torno vertical o sobre una rejilla animada de un vaiven continuo en un horno de convección, los porcentajes de abrasión efectivamente medidos son débiles, y no resulta de ello ninguna heterogeneidad nefasta en el vidrio fundido. El procedimiento según la invención es pues particularmente apto para proporcionar gránulos susceptibles de aportar, por los medios de caldeoamiento usuales, una mejora notable en el rendimiento de los hornos de fusión.

De un modo general, la aptitud al almacenamiento es excelente y del mismo orden que la de una composición vidriera pulverulenta tradicional con 4 por ciento de humedad. Ello se puede apreciar al referirse al diagrama del dibujo adjunto sobre el cual se ha llevado (en ordenadas) el porcentaje de la recuperación de peso (R por ciento) en función de la duración de almacenamiento J en días (abscisas). Sobre ese diagrama, las curvas A y B, que están bastante próximas, representan respectivamente la recuperación de peso experimentada por un gránulo preparado según el procedimiento de la invención, de una parte, y por una composición vidriera pulverulenta tradicional, de otra parte. A título de comparación, se ha representado, sobre el mismo diagrama, una curva C que representa la recuperación de peso de una composición vidriera pulverulenta (no granulada) en la cual una parte de carbonato de sosa sera reemplazada por la sosa caustica. Se ve que, en este caso, la aptitud al almacenamiento, es mucho menos buena, la recuperación de peso pudiendo alcanzar 5 por ciento en una semana y



10 por ciento en cuatro semanas. Se ha representado igualmente sobre el diagrama, por la curva D, la recuperación de peso que experimentan los gránulos preparados con las mismas primeras materias que en caso de la curva A, es decir en presencia de sosa caustica pero sin efectuar el caldeoamiento característico de la invención destinado a acelerar el endurecimiento de los gránulos.

Se ve que los gránulos preparados según el procedimiento de la invención son particularmente aptos para el transporte y el almacenamiento. En efecto, solo dan lugar a la formación de una pequeña cantidad de residuos, lo que es favorable a una explotación económica.

Además, hay que notar que si la granulación es intercalada en una cadena de fabricación continua, los gránulos no necesitan ser almacenados y en ese caso el caldeoamiento hasta cerca de 100 grados centígrados puede ser constituido por el principio de precaldeoamiento sin que se tenga que disociar notablemente las dos funciones.

Conviene no obstante, en el caso general, limitar en la medida de lo posible el contenido en gas carbónico de los humos que sirven al precaldeoamiento de los gránulos si estos no han experimentado aún la reacción química de la sosa caustica sobre los carbonatos alcalino-terreos. Procediendo de este modo, se evita una carbonatación demasiado importante de la sosa caustica en la superficie de los gránulos, que disminuiría su resistencia a la abrasión y no permitiría ya la reacción de formación de los hidróxidos alcalino-terreos en esta zona de sosa carbonatada.

Sin embargo, en ciertos casos, una carbonatación ligera de la sosa caustica en la superficie puede ser favorable. En efecto, si el contenido en sosa caustica es superior a la cantidad de la materia que es susceptible de reaccionar con los carbonatos alcalino-terreos presentes en la carga, queda una cierta cantidad de sosa libre en los gránulos. Esto puede conducir a una peor conservación de los gránulos



en un almacenamiento prolongado y, en este caso, es por el contrario ventajoso asegurar la formación de una capa carbonatada protectora por puesta en contacto de los gránulos con los humos o simplemente con el aire ambiente.

5 Ejemplo 4 :

Anteriormente se ha demostrado como se puede realizar la invención para preparar cargas vidrieras granuladas conteniendo todos los elementos necesarios para la fusión del vidrio.

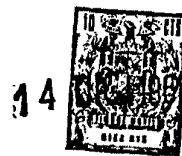
10 No obstante, la invención se aplica igualmente a la granulaci^on de materias pulverulentas destinadas a ser introducidas en hornos de fusión de vidrio pero no conteniendo todos los elementos necesarios a la formación del vidrio. En la explotación de canteras de d^omita o de caliza, por ejemplo, a menudo tienen dificultades a causa de las grandes cantidades de finas partículas resultantes del picado
15 de las rocas. Estos residuos presentan generalmente dificultades de manutención y por este hecho tienen poca salida comercial.

La solicitante ha observado que es posible, gracias a la presente invención, reunir estos polvos en gránulos y por este hecho aumentar considerablemente su valor comercial y sus mercados.

20 Con este fin, se añade a los residuos una cierta cantidad de sosa caustica (o potasa) así como la cantidad necesaria de agua a la granulaci^on y que prepresenta prácticamente, como se ha dicho anteriormente, 6 a 14 por ciento del total.

25 Si los gránulos están destinados a aplicaciones en que los iones alcalinos son útiles, como por ejemplo cuando se trata de la alimentaci^on de un horno de fusión del vidrio, se puede introducir la cantidad de hidróxido alcalino que se crea económicamente favorable. Esta cantidad es muy variable según las condiciones geográficas.

30 Al contrario, si los gránulos están destinados a aplicaciones en que los iones alcalinos no tienen interés, naturalmente habría



que limitar al mínimo el contenido de hidróxidos alcalinos, este mini
mo siendo aproximadamente de 5 por ciento.

En una fabricación de gránulos a partir de residuos de cali-
za y de dolomita destinados a la alimentación de un horno de fusión
5 del vidrio, se ha granulado así residuos de estas rocas por extrusión
de una carga de residuos adicionados de 12 por ciento de peso de
hidróxido de sodio introducidos bajo forma de una lejía a 50 por cient
to.

Los gránulos que salen de la hilera tienen un diámetro de
10 2 milímetros, lo que corresponde al grosor usual de los granos de ca
liza o de dolomita en las composiciones vidrieras. Estos gránulos han
sido calentados hasta 110 grados centígrados antes de ser introducidos
en un horno de vidriería.

En los ejemplos precedentes, el hidróxido alcalino está cons
15 tituido por la sosa caustica; queda entendido que se puede reemplazar
la sosa caustica, en totalidad o en parte, por potasa caustica.

N O T A

En resumen esta patente de invención se contrae a las
siguientes reivindicaciones.

20 1ª.- "Procedimiento de granulación de materias pulverulentas conte
niendo carbonatos de metales alcalino-terreos y/o de magnesio",
caracterizado porque consiste en que dichas materias en estado pul-
verulento son granuladas después de la adición de agua y de hidróxi
do alcalino y porque los gránulos así formados están seguidamente
25 sometidos a una temperatura de caldeamiento durante un periodo sufi
ciente para provocar la reacción del hidróxido alcalino con los car
bonatos alcalino terreos y/o de magnesio.

2ª.- "Procedimiento de granulación de materias pulverulentas conte
niendo carbonatos de metales alcalino-terreos y/o de magnesio",
30 caracterizado porque comprende las características siguientes tomadas



separadamente o en diversas combinaciones:

- a) Las materias pulverulentas están constituidas por caliza o dolomia;
- b) El hidróxido alcalino es constituido por la sosa cáustica;
- 5 c) El caldeamiento de los gránulos se efectúa a una temperatura del orden de 100 a 110 grados centígrados;
- d) Se humidifican las materias pulverulentas para tener una pasta consistente que se introduce en el granulador con el hidróxido alcalino;
- 10 e) El hidróxido alcalino es añadido a la pasta de materias pulverulentas en un dispositivo de pre-mezcla antes de su introducción en el granulador;
- f) La lejía del hidróxido alcalino aporta la totalidad del agua de humidificación de las materias pulverulentas y/o la totalidad del
- 15 Na_2O ó de la composición vidriera o cerámica.

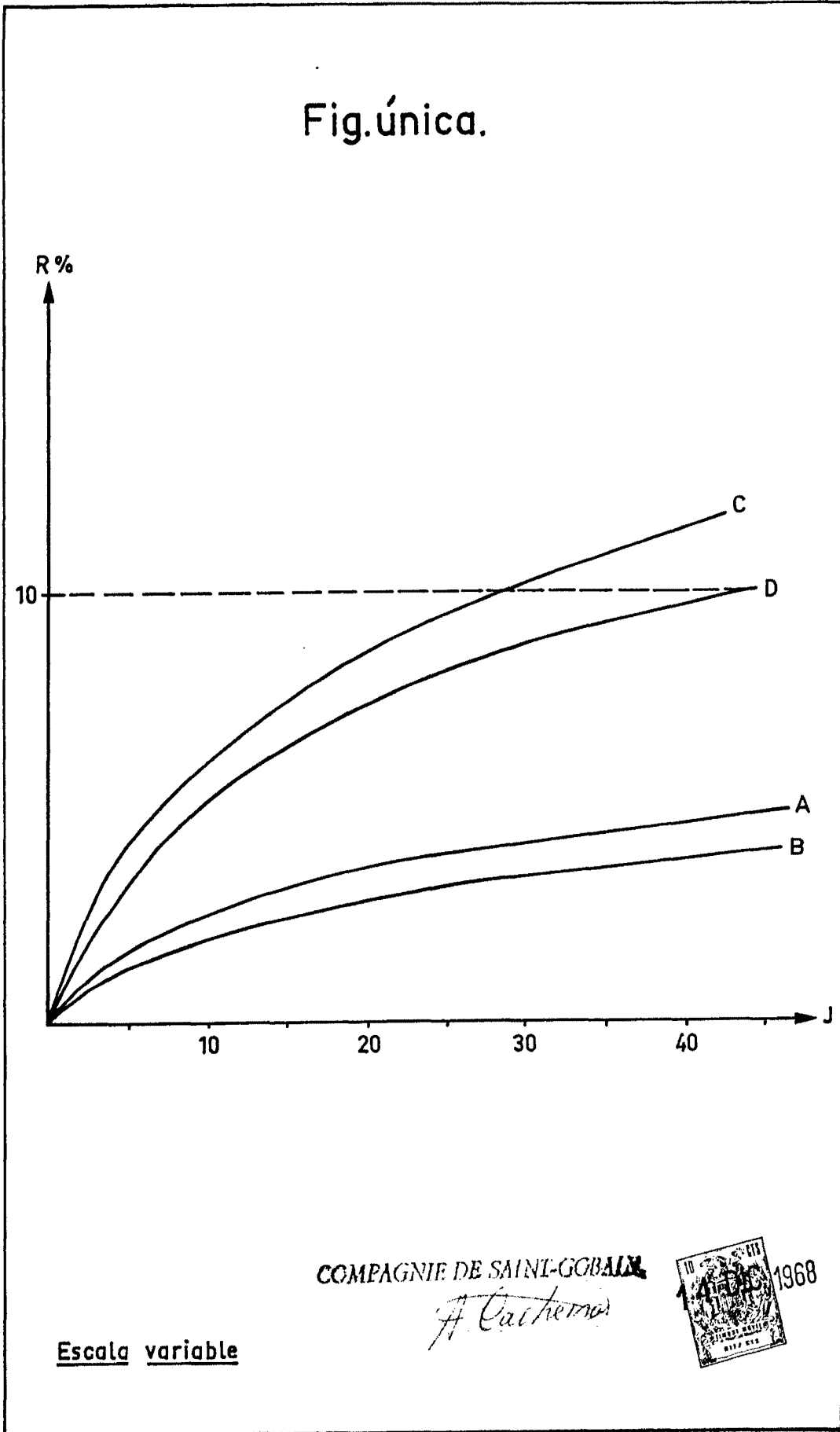
31.- "PROCEDIMIENTO DE GRANULACION DE MATERIAS PULVERULENTAS CONTENIENDO CARBONATOS DE METALES ALCALINO-TERREOS Y/O DE MAGNESIO", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que constan de 15 páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

20

Madrid, 14 DIC. 1958
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN

A. Cacheira

Fig.única.



COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN

A. Cachemira



Escala variable