(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 547 644**

(51) Int. Cl.:

C01D 7/42 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2006 E 06841440 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 1966087**

(54) Título: **Procedimiento de molienda**

(30) Prioridad:

23.12.2005 FR 0513243

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2015

(73) Titular/es:

SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles , BE

(72) Inventor/es:

THIJSSEN, MARC y
FRANC, MAXIME

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 547 644 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de molienda.

La invención se refiere a la molienda de sustancias seleccionadas de: carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona, para la producción continua de polvos finos.

La invención tiene por objetivo más en particular evitar la incrustación de las instalaciones usadas para molienda de dichas sustancias y/o para manipulación de los polvos obtenidos de la molienda.

Las sustancias tales como carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona se usan comúnmente en la forma de polvos finos, por ejemplo como agentes reaccionantes para lavar gas de combustión. Cuando se introduce el agente reaccionante en el gas de combustión, debe reaccionar rápidamente con las impurezas que contiene de manera que se obtenga la eficacia deseada. Se sabe que los polvos finos, que tienen un tamaño medio de partícula menor que 100 µm, ventajosamente 50 µm, tienen un área mayor para contacto con el gas de combustión que se tiene que lavar y reaccionan más rápidamente. Son preferidos por lo tanto.

Para obtener dichos polvos finos se requiere una intensa molienda de las sustancias de partida, preferiblemente mediante molinos de impacto.

Sin embargo, se ha observado la formación de incrustaciones en los molinos, en particular molinos del tipo de impacto, cuando se usan para producir polvos, por ejemplo polvo de bicarbonato de sodio, el diámetro del cual es menor que 100 µm. El término "incrustación" se entiende que significa una acumulación de material molido unido a la pared del molino y/o al equipo para manipulación del polvo molido. La formación de incrustaciones también se ha observado en las instalaciones para manipulación de dichos polvos de bicarbonato de sodio finos, especialmente en clasificadores de tamaño de partícula colocados aguas abajo de los molinos o en instalaciones neumáticas usadas para transferir el polvo molido a un silo o una planta industrial. La incrustación de los molinos y las instalaciones de manipulación de polvo constituyen obviamente una desventaja ya que fuerza a que las instalaciones de molienda y manipulación se tengan que detener periódicamente para limpiarlas y retirar la incrustación de las mismas.

La patente alemana DE 10 357 426 describe un procedimiento de molienda en el que se introduce trimetilolpropano (TMP) en el molino.

Sin embargo, el Solicitante ha encontrado que TMP puede contaminar el bicarbonato molido y su presencia en el bicarbonato producido puede plantear problemas en ciertas aplicaciones.

El objetivo de la invención es remediar las desventajas ya mencionadas encontradas cuando se muelen o se manipulan polvos de bicarbonato de sodio.

Más en particular, el objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para moler una sustancia, seleccionada de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona, al estado de un polvo con un tamaño de partícula menor que 100 µm, en el que se evite la incrustación del molino y las instalaciones de manipulación aguas abajo del último, se evite el desgaste acelerado del molino y se reduzcan los riesgos de contaminación del producto obtenido.

Por consiguiente, la invención se refiere a un procedimiento para moler una sustancia seleccionada de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona, en el que se mezcla un agente de limpieza con la sustancia y se introduce la mezcla en un molino, para el fin de obtener un polvo como un diámetro medio menor que en 100 µm y de inhibir la formación de incrustaciones en el molino, estando caracterizado el procedimiento por que el agente de limpieza se selecciona de: zeolitas, dolomita, hidroxicarbonato de magnesio, cal, hidrocarburos, talco, ácidos grasos y sales de ácidos grasos.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la expresión "carbonato de sodio" indica invariablemente monocarbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3) o monocarbonato de sodio hidratado, especialmente carbonato de sodio monohidratado ($Na_2CO_3.H_2O$), carbonato de sodio heptahidratado ($Na_2CO_3.7H_2O$) o carbonato de sodio decahidratado ($Na_2CO_3.10H_2O$).

El diámetro medio del polvo se define por la ecuación:

$$D_m = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$$

en la que n_i indica la frecuencia (en peso) de las partículas de diámetro D_i. Estos parámetros de tamaño de partícula se definen por el método de análisis de dispersión láser usando un instrumento de medición MASTERSIZER S fabricado por Malvern, usado en modo húmedo con el accesorio MS 17 DIF 2012.

En una característica preferida de la invención, se lleva a cabo la molienda en un molino de impacto. Dentro del contexto de la presente invención, los molinos de impacto son molinos en los que el material que se tiene que moler se somete al impacto de partes mecánicas móviles que tienen el efecto de fragmentar las partículas de material. Los molinos de impacto son conocidos en la técnica de la molienda fina. En particular, incluyen (en la siguiente lista no exhaustiva): molinos de martillo, molinos de husillo, molinos attritor, molinos de bolas y molinos de jaula. Se prefieren los molinos de martillo. Los molinos de martillo fabricados por Grinding Technologies and System SRL (modelo MG), por Officina 2000 SRL (modelo RTM) o por Hosokawa Alpine AG (modelo APP) son muy adecuados.

Según una característica esencial de la invención, se mezcla un agente limpiador con la sustancia que se está moliendo. Dentro del contexto de la invención, el término "agente limpiador" presenta una definición general y se refiere a un material capaz de retirar incrustaciones de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y/o sesquicarbonato de sodio o trona presentes en una instalación industrial, principalmente una instalación de metal. Tales sustancias son conocidas para limpiar molinos incrustados. La patente alemana DE 10357426, por ejemplo, describe la alimentación discontinua de cal junto con uno de bicarbonato de sodio para reducir la incrustación durante la molienda. Previamente a la invención, se introdujeron periódicamente en el molino, cuando aparecieron incrustaciones inaceptables. De acuerdo con la invención, el agente limpiador se introduce preferiblemente de manera continua en el molino durante su funcionamiento y esto evita la aparición de incrustaciones. Sorprendentemente, la eficacia de la molienda no se ve afectada de ese modo. Se mejora incluso con frecuencia, en particular cuando la sustancia que se tiene que moler es bicarbonato de sodio, en el sentido que se aumenta la productividad del molino.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el agente limpiador se añade a, y se mezcla con, la sustancia antes y/o durante la molienda. Es preferible añadirlo antes de la molienda.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la sustancia que experimenta molienda está normalmente en el estado de gránulos sólidos. El tamaño de partícula de dicha sustancia no es crítico para la definición de la invención, pero en la práctica determina la elección más apropiada de molino. Es necesario evitar un tamaño de partícula demasiado grueso, de manera que se reduzca el coste de molienda. También es necesario evitar un tamaño de partícula demasiado fino, para evitar la aglutinación progresiva de las partículas de la sustancia mientras se está almacenando. En la práctica, se recomienda seleccionar un tamaño de partícula de la sustancia caracterizado por un diámetro D_m medio mayor que dos veces, preferiblemente entre 5 y 10 veces, el diámetro medio del polvo obtenido. Especialmente, los tamaños de partícula recomendados representan un diámetro D_m medio de 150 a 250 µm.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el agente limpiador comprende al menos una composición seleccionada de ciertos materiales abrasivos, hidrocarburos y ácidos grasos o sales de ácidos grasos.

Cuando el agente limpiador comprende un material abrasivo sólido, el material abrasivo se selecciona de silicatos, óxidos de metales del grupo 2a, hidróxidos de metales del grupo 2a, sales de metal y en particular sales de metales del grupo 2a, cenizas volantes (la ceniza retenida en los gases de combustión, en particular en la combustión de desechos domésticos), celulosa y almidón. Se prefieren zeolitas, sílice, dolomita, hidroxicarbonato de magnesio, cal, cloruro de sodio, cloruro de cinc, sulfato de sodio y fluoruro de calcio. Las zeolitas, dolomita, hidroxicarbonato de magnesio y cal se prefieren en particular. Se ha observado que tales sustancias, aunque son materiales abrasivos, no dañan el equipo de molienda por desgaste.

En una realización del procedimiento según la invención, que es especialmente ventajosa, el agente limpiador comprende un hidrocarburo, tal como fueloil, un ácido graso o sal de ácido graso seleccionada de ácido esteárico, estearato de calcio, estearato de magnesio y jabones, tales como jabón de Marsella. Se prefieren jabones, y en particular estearatos.

El agente limpiador puede comprender varias de las sustancias ya mencionadas. Ventajosamente, consiste completamente en una o más de estas sustancias.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el agente limpiador se debe usar en al menos una cantidad suficiente para inhibir la formación de incrustaciones en el molino y posiblemente para asegurar su desincrustación, si ocurriera que contuviera incrustaciones. En la práctica, la cantidad de agente limpiador que se tiene que emplear depende del agente limpiador seleccionado y de las condiciones de molienda en funcionamiento (rendimiento, temperatura, etc.). Se deben determinar en cada caso particular por pruebas de rutina. En general, se observa que, en la mayoría de los casos, es deseable que se use el agente limpiador en una cantidad en peso mayor que 0,05 (preferiblemente al menos 0,1) partes en peso por 100 partes en peso de la sustancia que se está moliendo. Aunque en principio no hay límite superior de la cantidad de agente limpiador usado, no es útil sin embargo, en la práctica, usar una cantidad demasiado grande, por razones de coste. En la práctica, se recomienda por lo tanto que la cantidad de agente limpiador usado no exceda de 20 (preferiblemente 10) partes en peso por 100 partes en peso de la sustancia que se está moliendo. Se prefieren cantidades oscilando desde 0,2 a 7 partes en peso por 100 partes

en peso de dicha sustancia.

Si se selecciona el agente limpiador de materiales abrasivos sólidos, el uso recomendado del mismo es una cantidad que oscila desde 0,5 a 10 (preferiblemente 1 a 5) partes en peso por 100 partes en peso de la sustancia que está experimentando molienda. Si el agente limpiador se selecciona de ácidos grasos o sales de ácidos grasos, el uso recomendado del mismo es una cantidad que oscila de 0,15 a 1,0 (preferiblemente 0,2 a 0,5) partes en peso por 100 partes en peso de las sustancias que experimentan molienda.

El procedimiento de acuerdo con la invención evita la aparición de incrustaciones sobre el molino y aumenta por lo tanto su capacidad. Se ha observado también, en particular cuando el agente limpiador es un ácido graso o sal de ácido graso, tales como estearatos, que el tamaño de partícula del producto molido obtenido es más constante.

El procedimiento de acuerdo con la invención es aplicable en particular para la fabricación de carbonato de sodio (anhidro o en forma hidratada), polvos de bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona, que se destinan a lavar gases de combustión contaminados con compuestos de ácidos volátiles (cloruro de hidrógeno particular). Esto es porque se ha observado, sorprendentemente, que la presencia del agente limpiador de acuerdo con la invención en el polvo destinado a lavar gas de combustión no reduce su eficacia. Esta observación es particularmente beneficiosa en el caso de sales de ácidos grasos.

Por consiguiente, la invención también se refiere a un procedimiento para lavar un gas de combustión contaminado por un compuesto de ácido volátil, en el que se somete un agente reaccionante seleccionado de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona a una operación de molienda para reducirlo al estado de un polvo con un diámetro medio menor que 50 µm, y dicho polvo se inyecta en el gas de combustión, caracterizándose el procedimiento de lavado por que la molienda se lleva a cabo mediante el procedimiento de molienda de acuerdo con la invención, como se definió anteriormente.

Se conoce en la técnica lavar gases de combustión de manera que se eliminen compuestos de ácidos volátiles mediante un agente reaccionante pulverulento seleccionado de carbonatos de sodio, bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona, anhidros e hidratados. Esto se ha descrito en el documento de patente europea EP 0740577B1 [SOLVAY (Sociedad Anónima)].

El procedimiento de lavado de acuerdo con la invención es particularmente aplicable para lavar gases de combustión contaminados por cloruro de hidrógeno, particularmente gases de combustión generados por incineradores para desecho doméstico o municipal e incineradores para desechos peligrosos. Se ha observado que la presencia de agente limpiador según la invención, en particular estearatos, en el agente reaccionante asegura mejor dispersión del último en la corriente de gas. Esto mejora la eficacia del lavado.

Cuando se implementa el procedimiento de lavado de acuerdo con la invención, el polvo recogido de la operación de molienda normalmente experimenta una clasificación de tamaño de partícula antes de su inyección en el gas de combustión, llevándose a cabo dicha inyección normalmente mediante un ventilador mecánico.

La función de la clasificación de tamaño de partícula es dividir el polvo en una clase de tamaño de partícula útil (destinado a ser inyectado en el gas de combustión) y en una o más clases de tamaño de partícula más finos o más gruesos para ser inyectadas en el gas de combustión. La clasificación de tamaño de partícula se puede llevar a cabo por cualquier clasificador conocido adecuado, por ejemplo una serie de tamices o un elutriador.

El ventilador debe ser diseñado para transportar un polvo en una corriente de aire. En general es del tipo centrífuga. En el procedimiento de acuerdo con la invención, el ventilador puede estar situado aguas arriba o aguas abajo de la clasificación del tamaño de partícula. Normalmente está situado aguas abajo de la molienda.

En el procedimiento de lavado de acuerdo con la invención, la molienda y clasificación se regulan ventajosamente a fin de que el polvo introducido en el gas de combustión presente un tamaño de partícula caracterizado por un diámetro D_m medio menor que 50 µm y un gradiente de tamaño de partícula menor que 5, estando definido el gradiente de tamaño de partícula por la ecuación:

$$\sigma = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_m},$$

en la que D_{90} (y D_{10}) representan, respectivamente, el diámetro para el cual el 90% y 10%, respectivamente, de las partículas del polvo (expresado en peso) presenta un diámetro menor que D_{90} y D_{10}, respectivamente. Estos parámetros de tamaño de partícula se definen por el método de análisis de dispersión láser usando un aparato de medición tal como los descritos anteriormente. Los tamaños de partícula preferidos para el polvo inyectado en el gas de combustión corresponden a un diámetro de partícula medio de 10 a 30 µm y un gradiente de tamaño de partícula de 1 a 3. Se puede obtener más información teniendo en cuenta los parámetros de tamaño de partícula óptimos de la patente europea EP 0 740 577 B1 ya mencionados [SOLVAY (Sociedad Anónima)].

Los clasificadores de tamaño de partícula y los ventiladores usados en el procedimiento de lavado de acuerdo con la

invención corren el riesgo de incrustarse progresivamente con partículas del polvo reactivo, que es una desventaja.

Como consecuencia, la invención también se refiere a un procedimiento para inhibir la incrustación de una instalación para manipulación de un polvo con un diámetro medio menor que 50 µm, seleccionado de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona, caracterizándose dicho procedimiento por que un agente limpiador de acuerdo con los usados y preferidos en el procedimiento de molienda de acuerdo con la invención se mezcla con dicho polvo.

La invención también se refiere a un procedimiento para retirar, en una instalación para manipulación de polvo, incrustaciones seleccionadas de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona, caracterizándose el procedimiento por que un agente limpiador de acuerdo con los usados y preferidos en el procedimiento de molienda de acuerdo con la invención se introduce en la instalación.

Los procedimientos de acuerdo con la invención para inhibir la incrustación y para desincrustación, respectivamente, son aplicables para instalaciones para manipular agentes reaccionantes usados en el procedimiento de lavado del gas de combustión de acuerdo con la invención definido anteriormente. Se aplica especialmente a instalaciones que incluyen un clasificador de tamaño de partícula para tratamiento de dicho agente reaccionante y un ventilador mecánico para inyectarlo en el gas de combustión que se tiene que lavar.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

En estos ejemplos, un TEC de bicarbonato 0/50 [de SOLVAY (Sociedad Anónima)], con un diámetro de partícula medio de aproximadamente 200 µm, se usó como sustancia de partida.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

En este ejemplo, se molió el bicarbonato de sodio ya mencionado, como tal, en un molino de martillo de la marca ALPINE, modelo 100 UPZ, provisto de discos-husillo, en las siguientes condiciones:

- velocidad de rotación del rotor del molino: 1.570 rad/s (15.000 rpm);

- velocidad de alimentación de la sustancia: 3 kg/h.

La molienda se reguló de manera que se obtuviera, después, un polvo de bicarbonato de sodio con un diámetro de partícula medio de aproximadamente 10 µm.

Después de 6 horas de funcionamiento, se observó la presencia de una capa de incrustaciones espesa en el rotor y en el estator del molino. Reducir la velocidad de molienda a 1 kg/h no modificó el aspecto de las incrustaciones.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

En este ejemplo, se mezcló ceniza volante con el bicarbonato de sodio 0/50 BICAR en una cantidad en peso de 5 partes por 100 partes en peso de bicarbonato. Se produjo la mezcla en un mezclador de laboratorio Lödige. La mezcla homogénea obtenida se molió en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

Después de 6 horas de funcionamiento, no se pudo detectar incrustación sustancial en el rotor y en el estator del molino.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

Se repitió la prueba del Ejemplo 2, usando talco oficinal como agente limpiador.

Después de 6 horas de funcionamiento, no se pudo detectar incrustación sustancial en el rotor y en el estator del molino.

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

Se repitió la prueba del Ejemplo 2, excepto que se usaron 0,2% de estearato de calcio como agente de limpieza.

Después de 6 horas de funcionamiento, no se pudo detectar incrustación sustancial en el rotor y en el estator del molino. Esta realización se mantuvo después de que se aumentara la velocidad de molienda a 6 kg/h.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para moler una sustancia seleccionada de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona, en el que se mezcla un agente limpiador con la sustancia y se introduce la mezcla en un molino, para el fin de obtener un polvo con un diámetro medio menor que 100 µm y de inhibir la formación de incrustaciones en el molino, caracterizándose el procedimiento por que el agente limpiador comprende al menos una composición seleccionada de zeolitas, dolomita, hidroxicarbonato de magnesio, cal, cloruro de sodio, cloruro de cinc, sulfato de sodio, fluoruro de calcio, hidrocarburos, talco, cenizas volantes, ácidos grasos y sales de ácidos grasos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente limpiador comprende un ácido graso o una sal de ácido graso.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el ácido graso o sal de ácido graso se selecciona de estearato de calcio, estearato de magnesio y jabones.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente limpiador se selecciona de zeolitas, dolomita, hidroxicarbonato de magnesio, cal.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el polvo posee un diámetro medio menor que 75 µm.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agente limpiador se emplea en una cantidad de 0,2 a 7 partes en peso por 100 partes en peso de la sustancia.

7. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la cantidad de agente limpiador usada oscila de 0,15 a 1,0 partes en peso por 100 partes en peso de las sustancias que experimentan molienda.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la sustancia se emplea en el estado de gránulos con un diámetro medio mayor que dos veces el del polvo obtenido.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el diámetro medio de la sustancia en estado de gránulos está entre 5 y 10 veces el diámetro medio del polvo obtenido.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la sustancia se emplea en el estado de gránulos con un diámetro D_m medio de tamaños de partícula de 150 a 250 µm.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el agente limpiador se introduce de manera continua en el molino durante su funcionamiento.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el agente limpiador se añade y se mezcla con la sustancia antes de molienda.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el molino es un molino de impacto.

14. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que el molino de impacto comprende un molino de martillo.

15. Procedimiento para lavar un gas de combustión contaminado por un compuesto de ácido volátil, en el que un agente reaccionante seleccionado de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio o trona se somete a una operación de molienda para reducirlo al estado de un polvo con un diámetro medio menor que 50 µm y se inyecta dicho polvo en el gas de combustión, caracterizado por que la molienda se lleva a cabo mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.