

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 933**

51 Int. Cl.:

C01F 11/00 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

C03C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2009 E 09814122 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2328841**

54 Título: **Preparación de un material a base de carbonato de calcio y/o magnesio que tiene una tendencia a la decrepitación reducida**

30 Prioridad:

18.09.2008 EP 08105381

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

17.08.2016

73 Titular/es:

**RHEINKALK GMBH (100.0%)
Am Kalkstein 1
42489 Wülfrath, DE**

72 Inventor/es:

**PICKBRENNER, ARND;
ROHMANN, MATTHIAS;
PUST, CHRISTOPHER;
LORGUILLOUX, MARION y
PELLETIER, MARC**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 579 933 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

Preparación de un material a base de carbonato de calcio y/o magnesio que tiene una tendencia a la decrepitación reducida

5 La presente invención se refiere a la preparación de un material a base de carbonato de calcio y/o magnesio que tiene una tendencia a la decrepitación reducida. Además, la invención se refiere a un material a base de carbonato de calcio y/o magnesio que tiene una tendencia a la decrepitación reducida así como al uso de un material de este tipo para la preparación de vidrio, en particular vidrio sódico cálcico o vidrio templado.

10 Por lo general, la decrepitación se considera una ruptura de las redes cristalinas inorgánicas si se someten a temperaturas elevadas. Existe una serie de materiales inorgánicos que tienden a la decrepitación. La presente invención se refiere a la reducción de la tendencia a la decrepitación de un material a base de carbonato de calcio y/o magnesio, preferentemente carbonato de calcio y/o magnesio, y en particular dolomita y caliza.

15 La tendencia a la decrepitación de materiales que comprenden carbonato de calcio y/o magnesio es desventajosa por razones técnicas ya que el carbonato de calcio y/o magnesio es un material de partida importante, en particular para la fabricación de vidrio. Durante la fabricación de vidrio, se consiguen temperaturas de más de 1.400 °C. A estas temperaturas, normalmente, una parte del carbonato de calcio y/o magnesio se descompone con decrepitación antes de fundirse, lo que conduce a una serie de desventajas.

20 La decrepitación de carbonato de calcio y/o magnesio, en particular durante la fabricación de vidrio, no es deseada ya que va acompañada por un aumento de formación de polvo. Por varias razones, la formación de polvo no es ventajosa para la fabricación de vidrio.

25 Por un lado, el polvo forma un aerosol con el gas de combustión, el denominado remanente, y por lo tanto se retira del proceso de fusión - que conduce a una pérdida de material. Por otro lado, el remanente del lote impurifica los recuperadores/regeneradores presentes en el dispositivo de intercambio de calor. Esto fomenta el taponamiento, disminuye el intercambio de calor y aumenta los esfuerzos para limpiar los dispositivos.

30 Otra desventaja del aumento de la formación de polvo mediante decrepitación, en particular durante la fabricación de vidrio, es que el aumento de remanente de partículas alcalinas aumenta la corrosión de la superestructura refractaria, disminuyendo de ese modo el periodo de duración de los hornos de vidrio. Además, muchos de los defectos del vidrio están causados por la corrosión del material refractario, que también se aplica a las superestructuras de corona.

35 Para reducir la tendencia a la decrepitación de dolomita y caliza se ha sugerido el tratamiento previo térmico de un material de este tipo antes de sus. Al hacer esto, la parte crítica del material se rompe con de crepitación antes de su conversión térmica en el proceso de producción real. Un enfoque de este tipo no es ventajoso ya que es necesaria una etapa de calentamiento complementaria - que no es deseada debido a razones ambientales y económicas.

40 Un enfoque adicional aprovechar el hecho de que existe una conexión entre el tamaño de partícula primario del carbonato de calcio y/o magnesio usado y su tendencia a la decrepitación. En particular, las partículas de dolomita y caliza que tienen un tamaño de partícula primario crítico inferior a 1 mm muestran un aumento de la tendencia a la decrepitación. Incluso se pueden observar tendencias a la decrepitación superiores en la dolomita que tiene un tamaño de partícula primario superior a 90 µm, en particular superior a 150 µm, e inferior a 600 µm, en particular inferior a 500 µm. En la caliza, los tamaños de partícula primario más críticos son en general de 150 a 1180 µm y en particular de 425 a 850 µm. mediante la reducción de la cantidad de un tamaño de partícula primario crítico de este tipo en la distribución del tamaño de partícula primario global - por ejemplo mediante tamizado o clasificación al aire -

45 la tendencia a la decrepitación de la dolomita y/o caliza se puede reducir. Sin embargo, una desventaja grave es que en general de aproximadamente un 30 a un 60 % en peso de partículas de dolomita sin procesar usadas para la fabricación de vidrio muestran el tamaño de partícula crítico mencionado anteriormente. Por lo tanto, se desperdicia una gran cantidad de dolomita sin procesar, y este enfoque tampoco es satisfactorio.

50 El documento DE 1 920 202 A1 describe un proceso para la fabricación de vidrios inorgánicos, especialmente vidrios sódicos cálcicos usando composiciones inorgánicas alcalinas que sirven como una fuente para óxidos de metales alcalinos y óxidos de metales alcalinotérreos. En el proceso, una fuente de óxidos de metal alcalinotérreo, cal y/o dolomita reacciona con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino (Na(OH)). La cantidad de hidróxido de metal alcalino usada es tal que se proporciona al menos un 50 % en peso de la cantidad total de agente fundente de metal alcalino para la fabricación de vidrio. Si el producto de reacción obtenido en este proceso se usa en lugar de la cal y/o dolomita usado normalmente durante la fabricación de vidrio, la tendencia del lote a decrepitar se puede reducir.

55 Una característica importante del proceso mencionado anteriormente es que solamente se usa una fuente de material de partida necesaria para la fabricación de vidrio. Esta fuente de material de partida ya comprende calcio y sodio en una cantidad adecuada para la fabricación de vidrio. Sin embargo, un enfoque de este tipo no es ventajoso

ya que el uso de una gran cantidad de hidróxido de metal sodio requiere un esfuerzo técnico considerable.

El documento DE 24 59 840 describe un proceso para la fabricación de un lote en forma de gránulos, en el que todos los componentes del lote de vidrio se tratan con una solución concentrada de hidróxido sódico. La cantidad del hidróxido sódico se ajusta de modo que toda la cantidad o al menos la cantidad principal del óxido sódico necesaria en el lote es proporcionada por el hidróxido sódico como equivalente al óxido sódico. Los gránulos fabricados de esta manera muestran una disminución de la tendencia a liberar. Una desventaja de este proceso es de nuevo que se usa una sola fuente de material de partida y por lo tanto una gran cantidad de hidróxido sódico.

La fabricación de los productos de reacción de carbonato de calcio y/o magnesio e hidróxido sódico así como el uso de estos productos de reacción en la fabricación de vidrio también se describe en los documentos DE 26 50 224 A1, US 3 726 697 y US 3 573 887. Algunas desventajas de todos estos procesos son que se usa una gran cantidad de hidróxido sódico.

El documento DE 1 471 844 A1 describe el acto de someter una mezcla que comprende una masa vitrificable para fabricación de vidrio que incluye un hidróxido metálico a una atmósfera de un gas ácido. El objetivo a conseguir con el proceso de acuerdo con este documento es evitar que los ingredientes de la masa vitrificable se segreguen antes de la fusión.

El documento DE 32 09 618 A1 describe un proceso para estabilizar gránulos para agricultura y construcción de edificios que consiste en materiales minerales pulverulentos, tal como, ejemplo dolomita, o carbonato. El revestimiento de una superficie de los gránulos o materiales granulados con una capa de mineral, tal como un ácido o álcali diluido, que al menos es parcialmente insoluble evita la entrada de humedad u otros componentes de la atmósfera en el material granulado de modo que la resistencia mecánica y la estabilidad química del material se pueden aumentar. El presente documento lo describe que se pueda conseguir una reducción de la tendencia a la decrepitación de los materiales minerales.

El documento DE 42 08 068 A1 describe un método para granular carbonato de metal alcalinotérreo, en especial carbonato de bario y carbonato de estroncio, mediante la adición de un agente de unión y opcionalmente agua, y la granulación del material de carbonato mediante la acción de fuerzas mecánicas o mediante granulación acrecional con secado simultáneo, y a partir de ese momento someter los gránulos opcionalmente a un tratamiento a temperatura elevada. Como un agente de unión, se pueden usar hidróxidos alcalinos o silicato sódico. El material de partida se divide finalmente – porque proviene de un proceso de precipitación – y como tal no es susceptible de decrepitación. Por consiguiente, el proceso descrito en el presente documento no conduce a una reducción de la tendencia a la decrepitación del material de partida.

El documento DE 42 07 923 A1 describe un método para granular carbonato de metal alcalinotérreo mediante la granulación del carbonato de metal alcalinotérreo en presencia de un agente de unión y opcionalmente agua seguido de un tratamiento posterior opcional a alta temperatura.

El objeto que subyace a la presente invención es proporcionar un proceso para reducir la tendencia a la decrepitación de materiales a base de carbonato de calcio y/o magnesio de una manera económica y ecológica.

Este objeto se consigue con un proceso para la fabricación de un material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio que tiene una reducción de la tendencia a la decrepitación, en el que un material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio que comprende de un 20 a un 80 % en peso de partículas que tienen un tamaño de partícula primario superior a 90 µm e inferior a 1 mm se reviste con al menos un aditivo seleccionado entre compuestos de metal alcalino, y/o compuestos de metal alcalinotérreo en una cantidad de un 0,05 a un 5 % en peso basándose en la cantidad del material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio en el que los compuestos de metal alcalinotérreo tienen una solubilidad en agua a 25 °C de al menos un 0,5 %.

En el contexto de la invención, material a base de carbonato de calcio y/o magnesio se refiere preferentemente a sustancias que comprende carbonato de calcio y/o magnesio en una cantidad superior a un 85 % en peso, preferentemente de un 90 % en peso a un 99 % en peso, y lo más preferente de un 95 % en peso a un 98 % en peso.

De forma sorprendente se encontró que la tendencia a la de crepitación de un material a base de carbonato de calcio y/o magnesio, en particular dolomita, se puede reducir de forma eficaz mediante el tratamiento con al menos un aditivo seleccionado entre compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo en una cantidad tan baja como de un 0,05 a un 5 % en peso basándose en la cantidad del material a base de carbonato de calcio y/o magnesio.

Basándose en el conocimiento actual, el mecanismo para la reducción de la tendencia a la decrepitación en el proceso de acuerdo con la invención puede no queda explicado con certeza. Algunas explicaciones posibles implican la formación de una película de revestimiento y/o reacciones químicas en la superficie del material. Lo más probable, el mecanismo depende de los materiales de partida y las condiciones usadas.

De acuerdo con una realización preferente de la invención, el tratamiento del material a base de carbonato de calcio y/o magnesio implica el revestimiento del material con al menos un aditivo seleccionado entre compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo en una cantidad de un 0,05 a un 5 % en peso basándose en la cantidad del material a base de carbonato de calcio y/o magnesio.

5 "Revestimiento" en el contexto de la invención pretende incluir la formación de una película de revestimiento, posiblemente parcial, que contiene el aditivo y/o productos de reacción del mismo.

10 Otro mecanismo para la reducción de la tendencia a la decrepitación del material a base de carbonato de calcio y/o magnesio con el tratamiento con aditivo de acuerdo con la presente invención podría ser una reacción química que se produce entre el aditivo y el material a base de carbonato de calcio y/o magnesio. Esta reacción probablemente se produce en la superficie de las partículas del material a base de carbonato de calcio y/o magnesio y se supone que influye en la cinética de la descarbonación del material a base de carbonato de calcio y/o magnesio cuando se calienta por encima de 400 °C, quizá a través de la formación de una fase líquida intermedia.

15 El material obtenido con el proceso de acuerdo con la invención se puede calentar casi en que se produzca de con descomposición por decrepitación. Si se usa un material de este tipo en la fabricación de vidrio, los problemas relacionados normalmente con la decrepitación se pueden reducir de forma significativa. En particular, casi no se produce una formación de polvo o decrepitación o no es significativa. Esto conduce a un aumento de la explotación del material de partida y además a un desgaste menor de las instalaciones de fabricación de vidrio.

20 En contraste con el estado de la técnica, el compuesto de metal alcalino y/o el compuesto de metal alcalinotérreo no se usa como co-reactivo sino como aditivo. En comparación con procesos conocidos, el proceso de acuerdo con la invención se caracteriza por el hecho de que solamente son necesarias pequeñas cantidades de compuesto de metal alcalino y/o compuesto de metal alcalinotérreo como agentes de tratamiento para reducir la tendencia a la decrepitación. Además, también se pueden usar soluciones que tengan una concentración baja de aditivos. En el proceso de acuerdo con la invención, la tendencia a la decrepitación del carbonato de calcio y/o magnesio se puede reducir de forma selectiva. Además, el proceso es respetuoso con el medio ambiente, de costes reducidos y el consumo de agentes químicos es bajo.

25 De acuerdo con una realización preferente de la invención, el material a base de carbonato de calcio y/o magnesio se trata con al menos un aditivo seleccionado entre compuesto de metal alcalino y/o compuesto de metal alcalinotérreo en una cantidad tal que la proporción de peso del aditivo con respecto al material es de un 0,1 a un 3 % en peso, más preferente de un 0,2 a un 2 % en peso, y en particular de un 0,5 a un 1,5 % en peso.

30 Como ya se ha explicado, una posible explicación para la reducción de la tendencia a la decrepitación observada en el proceso de la invención implica la formación de una película, incluso parcial, en la superficie del material. En el caso de una formación de película – debida a la pequeña cantidad de aditivo usada – el espesor de la película es preferentemente inferior a 5 µm, más preferentemente inferior a 2 µm y en particular inferior a 0,5 µm.

35 De forma sorprendente se encontró que el tratamiento de acuerdo con la invención se puede realizar a temperaturas bajas. Algunos ensayos prácticos han mostrado que en el proceso de acuerdo con la invención ya a temperaturas tan bajas como inferiores a 100 °C, preferentemente inferiores a 60 °C, preferentemente de 10 °C a 50 °C, más preferentemente de 20 °C a 40 °C e incluso a temperatura circundante, la tendencia a la decrepitación de un material a base de carbonato de calcio y/o magnesio se puede reducir de forma eficaz. La aplicación de temperaturas bajas desventajosa por razones económicas y de procedimiento.

40 Principalmente, en el proceso de acuerdo con la invención, la tendencia a la decrepitación de muchos materiales a base de carbonato de calcio y/o magnesio se puede reducir. Una reducción de la tendencia a la decrepitación particularmente elevada se puede observar en el tratamiento de dolomita y caliza.

45 Como se ha explicado anteriormente, en particular los materiales que tienen un tamaño de partícula primario superior a 90 µm e inferior a 1 mm muestran una tendencia elevada a la decrepitación. Esto se debe a que se ha mostrado que el tratamiento de materiales con una cantidad elevada de partículas que tienen un tamaño de partícula primario superior a 90 µm e inferior a 1 mm es especialmente eficaz. Una reducción de la tendencia a la decrepitación particularmente eficaz se puede observar con el tratamiento de dolomita que comprende de un 20 % en peso a un 80 % en peso, preferentemente de un 30 % en peso a un 80 % en peso, más preferentemente de un 40 % en peso a un 70 % en peso, de partículas que tienen un tamaño de partícula primario superior a 90 µm, en particular superior a 150 µm, e inferior a 600 µm, preferentemente inferior a 500 µm y de caliza que comprende de un 20 % en peso a un 80 % en peso, preferentemente de un 30 % en peso a un 80 % en peso, más preferentemente de un 40 % en peso a un 70 % en peso, de partículas que tienen un tamaño de partícula primario de 250 a 1180 µm y en particular de 425 a 850 µm.

50 Fundamentalmente, el material se puede tratar con un gran número de aditivos seleccionados entre compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo. Algunos resultados particularmente buenos se consiguen con compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo que tienen una solubilidad a 25 °C en agua de

al menos un 0,5 %, preferentemente al menos un 5 %, más preferentemente al menos un 25 % y lo más preferentemente al menos un 50 %. Algunos experimentos prácticos han mostrado que los compuestos de metal alcalino son particularmente eficaces en la reducción de la tendencia a la decrepitación de materiales a base de carbonato de calcio y/o magnesio.

5 Como aditivos son particularmente preferentes los hidróxidos, carbonatos, silicatos, sulfatos y/o halogenuros, en particular de compuestos de metal alcalino. También son adecuados algunos hidróxidos, sulfatos y halogenuros de metal alcalinotérreo. Hidróxido sódico (NaOH), hidróxido potásico (KOH), hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), silicato sódico (silicato de Na), silicato potásico (silicato de K), sulfato sódico (Na₂SO₄), carbonato sódico (Na₂CO₃),
10 carbonato potásico (K₂CO₃), carbonato de magnesio (MgCO₃), sulfato potásico (K₂SO₄), sulfato de magnesio (MgSO₄), cloruro sódico (NaCl), bromuro sódico (NaBr), bromuro potásico (KBr), cloruro cálcico

(CaCl₂), cloruro de magnesio (MgCl₂), cloruro potásico (KCl) o mezclas de los mismos muestran buenos resultados. Un gran número de los aditivos mencionados anteriormente se caracterizan por que no influyen de forma negativa en la fabricación de vidrio. Para la fabricación de vidrio sódico cálcico, NaOH, Na₂SO₄, Na₂CO₃ y/o silicato de Na son particularmente adecuados. El material a base de carbonato de calcio y/o magnesio tratado con los aditivos mencionados anteriormente se puede usar para la fabricación de vidrio sin ningún problema.

20 El material a base de carbonato de calcio y/o magnesio se puede tratar con el aditivo de diferentes maneras. Una forma particularmente fácil es poner en contacto el material con una solución y/o suspensión que contenga el aditivo y un disolvente. Algunos ensayos prácticos han mostrado que se obtienen resultados de tratamiento muy buenos si una solución o suspensión que contiene el aditivo se aplica al material usando procesos de mezcla eficaces. Al realizarlo de este modo, se proporciona un tratamiento de superficie homogénea. La solución también se puede pulverizar en el material a tratar. Algunos ensayos prácticos han mostrado que, preferentemente, la cantidad de la
25 solución es tal que la superficie del material a tratar se cubre completamente con la solución.

Un disolvente preferente es el agua. El agua muestra una capacidad de disolución elevada y además se puede retirar fácilmente.

30 En principio, no hay necesidad de etapa de secado adicional después del tratamiento. Sin embargo, algunos ensayos prácticos han mostrado que mediante la realización de una etapa de secado, preferentemente a una temperatura inferior a 150 °C y más preferentemente entre 40 °C y 110 °C, se tienen resultados particularmente buenos.

35 La cantidad de aditivo en el disolvente puede variar en gran medida. Por lo general, la cantidad depende del tipo delictivo y disolventes usados y en particular de la subida del aditivo en el disolvente. Es preferente usar soluciones, preferentemente a base de agua, que contienen el compuesto de metal alcalino y/o el compuesto de metal alcalinotérreo en una cantidad de un 0,5 a un 60 % en peso, preferentemente de un 5 a un 60 % en peso, lo más preferentemente de un 25 a un 50 % en peso.

40 En principio, de acuerdo con la invención se pueden usar soluciones que comprenden aditivos en un amplio intervalo de grados de saturación. El uso de soluciones más altamente concentradas aumenta la reactividad de la solución y es ventajoso para la manipulación global del producto, en particular con vistas a aspectos logísticos. Además, el producto es menos pegajoso y contiene menos humedad que reduce la cantidad energía de secado necesario. Por
45 otro lado, las soluciones con un contenido del disolvente más elevado conducen a una homogeneización más fácil y a un tratamiento de superficie más coherente.

De acuerdo con una realización preferente adicional de la invención, la superficie del material a base de carbonato de calcio y/o magnesio se trata de una manera provocada. La característica "provocada" en el contexto de la invención se refiere a que el material se trata solamente en presencia de pequeñas cantidades de o preferentemente en ausencia de componentes adicionales del lote tales como SiO₂. Preferentemente, la cantidad de componentes del lote adicionales presentes es inferior a seis veces, preferentemente inferior a cinco veces, incluso más preferentemente inferior a tres veces, incluso más preferentemente inferior al 100 % en peso y en particular inferior a un 10 % en peso en comparación con la cantidad del material a base de carbonato de calcio y/o magnesio. Este
50 procedimiento es particularmente preferente dado que la cantidad de aditivo necesaria es muy baja y evita reacciones secundarias no deseadas o consumo de aditivo no deseado.

En el proceso de acuerdo con la invención, la tendencia a la decrepitación de un material a base de carbonato de calcio y/o magnesio de acuerdo con el ensayo de Pilkington se puede reducir en al menos aproximadamente un
60 10 %, más preferentemente de un 30 % a un 95 %, más preferentemente de un 40 % a un 90 % y lo más preferente de un 50 % a un 80 %.

Los detalles del ensayo de Pilkington se describen adicionalmente en "Decrepitation of dolomite and limestone", Dollimore *et al.*, Thermochemica Acta, 237, 1994, pp. 125-131. La referencia mencionada anteriormente se incorpora por la presente por referencia con respecto a la determinación de la tendencia a la decrepitación de acuerdo con
65 Pilkington.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere a un material a base de carbonato de calcio y/o magnesio que tiene una reducción de la tendencia a la decrepitación y que se puede fabricar en el proceso de acuerdo con la invención.

- 5 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a un material a base de carbonato de calcio y/o magnesio que comprende de un 20 % en peso a un 80 % en peso de partículas con tamaño de partícula primario superior a 90 μm , preferentemente superior a 150 μm , e inferior a 1 mm, preferentemente inferior a 500 μm , siendo el material tratado con al menos un aditivo seleccionado entre compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo y/o productos de reacción de los mismos, y que tiene una tendencia a la decrepitación de acuerdo con Pilkington superior a un 0,1 % e inferior a un 10 %, preferentemente de un 0,5 % a un 5 %, lo más preferentemente de un 0,5 % a un 3 %.

15 El material de acuerdo con la invención se puede definir con respecto al estado de la técnica al comprender azufre en una cantidad de un 0,07 a un 3 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 2,5 % en peso, más preferentemente de un 0,15 a un 2 % en peso, y en particular de un 0,2 a un 1,7 % en peso, y/o sodio en una cantidad de un de un 0,04 a un 4,5 % en peso, preferentemente de un 0,05 a un 4 % en peso, más preferentemente de un 0,08 a un 3,5 % en peso, y en particular de un 0,1 a un 2,9 % en peso, y/o potasio en una cantidad de un 0,08 a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 4,5 % en peso, más preferentemente de un 0,15 a un 4 % en peso, y que en particular de un 0,2 a un t 3,5 % en peso, basándose en el material de carbonato de calcio y/o magnesio.

20 Por lo tanto, el material de acuerdo con la invención se define con respecto al estado de la técnica por el hecho de que comprende, además de la base de carbonato de calcio y/o magnesio, el aditivo que es el compuesto de metal alcalino y/o el compuesto de metal alcalinotérreo y/o fragmentos y/o productos de reacción de los mismos.

25 La presencia de estos componentes adicionales se puede observar por ejemplo mediante mediciones del pH. Por ejemplo, el material a base de carbonato de calcio y/o magnesio tratado con hidróxido sódico y/o carbonato sódico en el proceso de acuerdo con la invención normalmente tiene un valor de pH superior a 10, preferentemente superior a 10,5, y lo más preferentemente superior a 11. Además, la presencia del aditivo y/o fragmentos y/o productos de reacción del mismo se pueden medir por ejemplo mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF), Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) y/o Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).

30 El material es particularmente adecuado para la fabricación de vidrio o vidrio templado. Fundamentalmente, el proceso para la fabricación de vidrio se divide en varias fases. En primer lugar, el lote de vidrio se mezcla con precisión. Para la fabricación de vidrio de sódico cálcico que representa aproximadamente un 90 % en peso de la cantidad de vidrio producido, por ejemplo se usan los siguientes materiales de partida para el lote de vidrio.

La arena de sílice es un vehículo de SiO_2 casi puro para la formación de las redes. Un componente adicional es el carbonato sódico, que sirve como adyuvante de flujo y vehículo de óxido sódico.

40 Un componente importante adicional del lote es la caliza y/o la dolomita.

El lote se puede añadir al tanque de fusión a temperaturas de aproximadamente 1.500 °C. El material casi fundido va seguido de una etapa de refinamiento para aclarar y homogeneizar el material fundido. Por último, el lote se moldea y se enfría dependiendo del proceso.

45 El material de carbonato de calcio y/o magnesio de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para uso en el proceso de fabricación de vidrio. Preferentemente, el material de acuerdo con la invención se mezcla con los componentes adicionales del lote y se funde.

50 En lo sucesivo, la invención se describe adicionalmente con ejemplos.

1. Ejemplos 1 a 13: Determinación de la tendencia a la decrepitación de muestras de dolomita

1.1 Procedimiento General

55 En los Ejemplos 1 a 13, se usa el procedimiento de operación que sigue a continuación.

60 La dolomita usada por lo general en la industria del vidrio se seca y se separa para seleccionar el intervalo de tamaños de particular primarios entre 90 μm y 500 μm . Como se ha explicado anteriormente, las dolomitas que tienen tamaños de partícula primarios 90 μm y 500 μm son las más sometidas a la decrepitación y por lo tanto son las facciones más sensibles para el ensayo de Pilkington.

65 La cantidad de aditivo usada se muestra en la columna 2 de la Tabla 1 (a continuación) como porcentaje de peso de dolomita a tratar. El aditivo se dispersa en 10 cm^3 de agua. La cantidad total de la solución formada de este modo se pulveriza sobre 100 g de dolomita (90/500 μm), se coloca en un cuenco de una mezcladora de laboratorio con cuchillas. Posteriormente, la dolomita se homogeneiza por mezcla durante 30 segundos. La dolomita

homogeneizada a continuación se retira de la mezcladora, se coloca en una bandeja de secado y por último se seca en un horno de secado a 105 °C durante 3 horas.

- 5 La cantidad de agua añadida a la dolomita junto con el aditivo se ha elegido para emitir de forma simultánea el tratamiento superficial homogéneo y para limitar el exceso de líquido. Al hacerlo de este modo, el producto obtenido no es pegajoso.

1.2 Resultados del Ensayo

- 10 Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 1 que sigue a continuación.

1	2	3	4
Ejemplo	Agente de tratamiento	Decrepitación en (%)	Reducción de la decrepitación
1	-	21,9	Referencia
2	0,5 % de MgSO ₄	19,7	10 %
3	0,5 % de Na ₂ SiO ₃	19,7	10 %
5	0,5 % de Na ₂ SO ₄	18,4	16 %
6	0,5 % de KOH	17,9	18 %
7	0,5 % de NaOH	17,9	18 %
8	0,5 % de Na ₂ CO ₃	17,8	19 %
9	0,5 % de K ₂ CO ₃	17,5	20 %
10	0,5 % de NaCl	17,8	19 %
12	0,5 % de KBr	14,9	32 %
13	1,5 % de NaOH	14,2	35 %

Tabla 1 – Ensayos de decrepitación en Dolomita (de 90 a 500 µm)

- 15 La columna 3 de la Tabla 1 muestra el valor de decrepitación de los Ejemplos 1 a 13 determinado usando el ensayo de Pilkington.

El Ejemplo 1 indica el valor de decrepitación de la dolomita sin procesar no tratada en el proceso de acuerdo con la invención. El Ejemplo 1 se usa como referencia para calcular la reducción de la decrepitación mostrada en la columna 4.

- 20 Los Ejemplos 2 a 13 muestran el valor de decrepitación de la dolomita sin procesar tratada en el proceso de acuerdo con la invención. En los ejemplos 2 a 13, se usan once agentes de tratamiento diferentes.

25 Excepto para el ejemplo 13, el agente de tratamiento se añade en una cantidad que corresponde a un 0,5 % en peso de la dolomita sin procesar. Los resultados (columna 4) muestran que en todos los ejemplos 2 a 13, la tendencia a la decrepitación se reduce en al menos un 10 % en comparación con la referencia.

30 En el ejemplo 13, la cantidad de agente de tratamiento (NaOH) corresponde a un 1,5 % en peso de la dolomita sin procesar. La comparación de los ejemplos 7 y 13 indica el efecto del aumento de la cantidad del agente de tratamiento usado en la reducción del valor de decrepitación (columna 4).

2. Ejemplos 14 a 17: Determinación de la tendencia a la decrepitación de todas las muestras de dolomita

2.1 Procedimiento general

- 35 La arena de "0-2 mm" de dolomita usada normalmente en la industria del vidrio se separa en cargas de 800 a 1200 g cada una para el ensayo mediante división de la muestra y se añade a una mezcladora de laboratorio. A continuación, se añade una solución de aditivo que contiene un 10 % en peso de un compuesto de metal alcalino gota a gota en la mezcladora en funcionamiento. Posteriormente, la mezcla se mezcla durante aproximadamente cinco minutos a una velocidad de rotación media. A continuación, la muestra húmeda se retira de la mezcladora, se

coloca en una bandeja de secado y se seca a 105 °C en el horno desecado hasta que el peso de la muestra no cambia más (aproximadamente 12-24 h). La muestra obtenida de este modo se somete a ensayo para su tendencia a la decrepitación usando el ensayo de Pilkington (véase anteriormente). La Tabla 2 muestra la tendencia a la decrepitación de las diferentes muestras determinadas usando el ensayo de Pilkington. Al contrario que los ejemplos 1 a 13, se usa toda la fracción de 0 a 2 mm de dolomita sin procesar.

2.2 Resultados del ensayo

Tabla 2 Ensayos de decrepitación en dolomita (0-2 mm)

	Dolomita 0-2 mm (g)	Solución de NaOH al 10 % en peso (g)	Solución de Na ₂ SiO ₃ al 10 % en peso (g)	Agua adicional (g)	% de aditivo con respecto a	Decrepitación Pilkington (%)	Reducción Decrepitación (%)
14	850	42,5	-	-	0,5	4,5	51
15	826	-	41,5	-	0,5	5,2	44
16	1229	-	-	55,0	-	9,0	2
17	1000	-	-	-	-	9,2	-

El Ejemplo 17 es la referencia (dolomita no tratada). Por comparación, el ejemplo 16 no muestra influencia del agua sola.

El Ejemplo 14 con respecto al tratamiento con hidróxido sódico muestra una mayor influencia en la tendencia a la decrepitación que el ejemplo 15, tratado con silicato sódico.

3. Ejemplo 18: Tratamiento a escala industrial

A escala de laboratorio, los experimentos mencionados anteriormente muestran que el tratamiento de dolomita sin procesar con al menos un aditivo seleccionado entre compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo de acuerdo con la invención tiene un efecto positivo en la disminución de la tendencia a la decrepitación de la dolomita. Para confirmar este resultado, se realizó un ensayo en un proceso a escala industrial continua.

La dolomita usada normalmente en la industria del vidrio se trata con una solución de hidróxido sódico (NaOH) durante su trituración. A la entrada de la línea de trituración, el tamaño de partícula de la dolomita varía entre 0 y 80 mm. A la salida, los tamaños de partícula se miden para que varíen entre 0 y 3 mm. La solución de hidróxido sódico se pulveriza a través de boquillas en la dolomita de 0-80 mm sin procesar cuando entra en la trituradora. Por lo tanto, la trituración se usa como una etapa de mezclado para garantizar el contacto apropiado entre la fase sólida y la fase líquida. Las condiciones experimentales usadas para este ensayo se resumen en la tabla 3.

Tabla 3: Condiciones experimentales usadas durante el ensayo industrial

Tasa de producción de dolomita de 0-3 mm	duración del ensayo	Cantidad total de dolomita de 0-3 mm tratada producida	Proporción de NaOH con respecto a la masa de dolomita sin procesar	Concentración de la solución de NaOH	Caudal de la solución de NaOH
~ 42 toneladas/hora	12 horas	~ 500 toneladas	1 % en peso	50 % en peso	~ 850 kg/hora

Al contrario que en los ejemplos 1 to 13, toda la fracción del dolomita triturada (muestras de 0-3 mm) se trata y se caracteriza (no solamente la fracción de 90-500 µm). Todas las sin procesar (no tratadas) y tratadas se preparan de una manera específica (véase a continuación) antes de las mediciones de decrepitación con el ensayo de Pilkington. Éste se realiza teniendo en cuenta la relación estrecha entre la tasa de decrepitación de las muestras de dolomita y la proporción contenida de partículas de 90-500 µm.

Diez muestras de blanco de dolomita triturada (dolomita sin tratar) se analizan y su distribución de tamaño de partícula se determina tamizando con tamices estándar (2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,4 mm, 0,2 mm, 0,16 mm, 0,09 mm y 0,063 mm). Para cada muestra de blanco, se indica la proporción de la fracción granulométrica (1-2 mm, 0,5-0,4 mm, ...) y una distribución del tamaño de partícula medio se calcula usando los valores obtenidos para los blancos estudiados.

Posteriormente, la granulometría de las muestras tratadas con NaOH se vuelve a recomponer de acuerdo con la distribución media del tamaño de partícula obtenida. Este procedimiento permite una comparación de las muestras sin procesar y las tratadas para centrarse solamente en la influencia del tratamiento con NaOH, excluyendo cualquier efecto de la distribución del tamaño de partícula.

5 Con la distribución del tamaño de partícula medio, las muestras de dolomita sin procesar consideradas (no tratadas) tienen una tasa de decrepitación de aproximadamente un 6 %. Con la misma distribución del tamaño de partícula, las muestras tratadas de acuerdo con la invención con una solución de NaOH al 1 % tienen una tasa de decrepitación que varía entre un 1,5 y un 2 %. Estos valores corresponden a una disminución de la tasa de
10 decrepitación de aproximadamente un 70 %.

4. Ejemplo 19: Determinación de la composición media de dolomita tratada de acuerdo con la invención

15 La composición media de dolomita tratada de acuerdo con la invención se determina y se compara con respecto a la composición media de dolomita sin tratar. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la fabricación de un material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio que tiene una tendencia a la decrepitación reducida, **caracterizado por que** un material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio que comprende de un 20 a un 80 % en peso de partículas que tienen un tamaño de partícula primario superior a 90 μm e inferior a 1 mm se reviste con al menos un aditivo seleccionado entre compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo en una cantidad de un 0,05 a un 5 % en peso basado en la cantidad del material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio en donde los compuestos de metal alcalinotérreo tienen una solubilidad a 25 °C en agua de al menos un 0,5 %.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el material se reviste con el aditivo en una cantidad de un 0,1 a un 3 % en peso y en particular de un 0,5 a un 1,5 % en peso, basado en la cantidad del material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio.
3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el revestimiento con el aditivo se realiza a una temperatura inferior a 100 °C.
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio comprende más de un 85 % en peso, preferentemente más de un 90 % en peso, de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio.
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** como material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio se usa dolomita y/o caliza.
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio se reviste con hidróxido sódico (NaOH), silicato sódico (silicato de Na), sulfato sódico (Na₂SO₄), carbonato sódico (Na₂CO₃), carbonato potásico (K₂CO₃) o sulfato de magnesio (MgSO₄).
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio se reviste con una solución que contiene el aditivo y un disolvente.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** se usa una solución que contiene el compuesto de metal alcalino y/o el compuesto de metal alcalinotérreo en una cantidad de un 0,5 a un 60 % en peso, preferentemente de un 5 a un 60 % en peso, lo más preferentemente de un 25 a un 50 % en peso.
9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio se reviste en presencia de SiO₂ en una cantidad inferior a seis veces la cantidad del material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio.
10. Material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio que tiene una tendencia a la decrepitación reducida, que se puede fabricar en un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Material de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** el material comprende de un 20 % en peso a un 80 % en peso de partículas que tienen un tamaño de partícula primario superior a 150 μm e inferior a 500 μm .
12. Material de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11 **caracterizado por que** el material a base de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio comprende azufre en una cantidad de un 0,07 a un 3 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 2,5 % en peso, más preferentemente de un 0,15 a un 2 % en peso, y en particular de un 0,2 a un 1,7 % en peso, y/o sodio en una cantidad de un 0,04 a un 4,5 % en peso, preferentemente de un 0,05 a un 4 % en peso, más preferentemente de un 0,08 a un 3,5 % en peso y en particular de un 0,1 a un 2,9 % en peso, y/o potasio en una cantidad de un 0,08 a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 4,5 % en peso, más preferentemente de un 0,15 a un 4 % en peso y en particular de un 0,2 a un 3,5 % en peso, basado en el material de carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio.
13. Uso de un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en la fabricación de vidrio.