

256.543

P.- 19.436

P.92708



256543

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 15 de marzo de 1960, con el N<sup>o</sup> 256.543

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PROF. DR. ENG. JERZY GRZYMEK, de nacionalidad polaca, residente en Mickiewicza-street N<sup>o</sup> 34/36, Varsovia, Polonia, por: "UN METODO DE PRODUCIR CLINKER DE SILICATO DICÁLCICO QUE SE DESINTEGRA ESPONTANEAMENTE".

La invención se refiere a un método para la producción de clinker de silicato dicálcico auto-desintegrable o material que lo contiene.

Este método permite obtener clinker que se desintegra completamente, es decir, de modo que las dimensiones de las partículas de polvo obtenidas están comprendidas entre los límites de 0,5 a 20 micrones.

El conocido fenómeno de auto-desintegración, que consiste en desplazamientos polimórficos de los cationes calcio y de los aniones de ácido ortosilícico en la red cristalina del beta-sili



256543

5 cato cálcico, se ha intentado aplicar en la producción de alú-  
mina y cemento Portland de materias primas no bauxíticas. Co-  
mo la auto-desintegración no ha llegado a dominarse en esca-  
la de producción industrial, el procedimiento de obtención -  
de alúmina de este modo ha resultado antieconómico. Esto se  
10 de alúmina de este modo ha resultado antieconómico. Esto se  
ha debido, en primer lugar, al hecho de que el procedimiento  
de auto-desintegración se desarrollaba de un modo lento e in-  
completo, una parte considerable del material no se desinte-  
graba en absoluto, y la parte desintegrada estaba constitui-  
da en su mayor parte de dimensiones superiores a los 20 micro-  
nes.

En relación con esto, en los métodos hasta ahora uti-  
lizados, se han aplicado operaciones adicionales caras, por  
ejemplo, molienda repetida del clinker no totalmente desinte-  
15 grado, con lo que, a pesar del proceso de molienda, fué impo-  
sible obtener un polvo de dimensiones promedias menores de 40  
micrones. Partiendo de un material de este tipo de desinte-gra-  
ción, debido al pequeño efecto de extracción, no se pudo obte-  
ner alúmina en cantidades que merecieran tratamiento poste-  
rior, ni tampoco fué posible obtener, a partir del lodo rema-  
nente, un cemento de calidad valiosa para hacer remuneradora  
20 la producción de alúmina cara. Como el proceso de desinte-gra-  
ción transcurre con lentitud y la extracción conectada con el  
mismo es todavía más lenta, este método exigía instalaciones  
de gran volumen, no económicas.

Como consecuencia de estas dificultades, los métodos  
de obtención de alúmina por este procedimiento se realizaron  
en las condiciones excepcionales de la guerra.

El procedimiento de desintegración de desarrollo lento,  
30 en el que el clinker no se desinte-gra en su masa total, y las



256543

dimensiones de las partículas de polvo obtenidas son en su mayoría superiores a 20 micrones, es causado por inhibiciones que retardan considerablemente las conversiones polimórficas que tienen lugar en la red cristalino del silicato dicálcico. 5 Tales inhibiciones son, entre otras, los estabilizadores que se presentan en pequeñas cantidades en forma de impurezas en las materias primas que han sido utilizadas para calcinar el ortosilicato dicálcico.

Por ejemplo, es conocida la influencia estabilizadora de los álcalis sobre la estabilización de la forma  $\beta$  polimórfica, pero precisamente este estabilizador se elimina automáticamente durante el proceso de calcinación a causa de que la temperatura necesaria para la síntesis del silicato dicálcico es a la vez suficientemente elevada para desublimar los álcalis contenidos en él. 10 15

En las mezclas de materias primas utilizadas en la práctica industrial, es decir, cenizas, pizarras, polvos de humos, margas, arcillas, calizas, escorias, etc., hay también aparte de los álcalis, una serie de compuestos de acción estabilizadora especialmente marcada. La falta de conocimientos sobre la influencia de estas impurezas perjudiciales que existen en las materias primas, y la ignorancia del método a seguir para su eliminación, fueron la causa de que, hasta ahora no se pudiera conseguir la obtención continua en escala industrial de la desintegración total que acompaña a la transición de la forma  $\beta$  a la forma  $\gamma$  del  $2CaO.SiO_2$ , ni tampoco la obtención en el material desintegrado, de partículas que tuvieran en la parte preponderante de su masa dimensiones de 0,5-20 micrones. 20 25

Se ha encontrado, gracias a investigaciones científicas, apoyadas por experimentos en escala industrial, que pue- 30



258543

de conseguirse la desintegración adecuada, si, durante el sin  
terizado a partir de las materias primas, se eliminan los óxi  
dos en los cuales el ion central tiene un potencial iónico ele  
vado y simultáneamente un radio iónico muy pequeño.

5 A esta clase de estabilizadores pertenecen, entre otros,  
los elementos que se citan a continuación del nivel de oxida  
ción máximo, es decir;

	Ion central /símbolo/	Potencial iónico e/Å	Radio iónico Å
10			
	Cr <sup>6+</sup>	11,5	0,52
	As <sup>5+</sup>	10,8	0,46
	Mn <sup>7+</sup>	15,2	0,46
15	Te <sup>6+</sup>	10,7	0,56
	F <sup>5+</sup>	14,3	0,35
	Ge <sup>4+</sup>	7,5	0,53
	V <sup>5+</sup>	8,5	0,59

20

Los óxidos de esta clase, incluso cuando se encuentran  
en pequeñas cantidades, retardan muchas veces el proceso de au  
to-desintegración, disminuyendo en el clinker desintegrado la  
25 proporción de partículas muy finas, que son las de máxima efi  
cacia, del ortosilicato cálcico con dimensiones menores de 20  
micrones. La eliminación de la acción de los estabilizadores de  
esta clase se efectúa reduciendo las uniones de óxido de valen  
cia más alta a valencia inferior de los óxidos, añadiendo car  
30 bón a las materias primas y actuando sobre ellos con agua a la



259543

elevada temperatura de la zona de calcinación. El gas obtenido in statu nascendi por la acción del agua sobre el carbón contenido en la materia prima a una temperatura de 1.250° C. constituido por CO e hidrógeno, ocasiona una reducción de desarrollo rápido de los estabilizadores altamente oxidados, asegurando este hecho un incremento de sus radios iónicos con la disminución simultánea de su potencial iónico, y destruye como consecuencia su acción estabilizadora en la materia prima que se está calcinando.

10 El carbono mismo, que es el estabilizador máximo del proceso, debido a su radio iónico, que es extraordinariamente pequeño y alcanza a 0,16 Å con un potencial iónico de  $O^{4-}$  que alcanza a 25 e/Å, se elimina de la red cristalina del silicato dicálcico por la acción del agua a una temperatura incrementada en la zona de calcinación en forma de óxido de carbono.

15 Otro agente estabilizador es la presencia de alita en el clinker que se está calcinando. La presencia de alita, incluso en cantidad de algunos tantos por ciento, influye en la velocidad de desintegración y en la formación de polvo menos activo que tiene dimensiones considerablemente mayores de 20 micrones.

Igualmente, la presencia de ingredientes que disminuyen el punto eutéctico del sinter, como es la brownmillerita,  $(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$ , que origina la formación de la fase vítrea, disminuye la desintegración y aumenta las dimensiones de las partículas de polvo que se están formando.

Una unión que contiene hierro, no perjudicial, es el compuesto  $CaO \cdot FeO$ , o hierro metálico.

La sustitución de brownmillerita por el compuesto,  $CaO \cdot FeO$  se realiza de acuerdo con la invención, simultáneamente



256543

224

te con el proceso de eliminación de los estabilizadores carri  
ca desecitos por la acción de carbón y agua a una temperatura  
incrementada en la zona de calcinación.

La eliminación de la influencia perjudicial de los es-  
5 tabilizadores se realiza de acuerdo con la invención por adi-  
ción a la materia prima, constituida por ejemplo por carbona-  
to cálcico y aluminosilicatos conjuntamente de manera que, por  
su calcinación en su base preconstante, hay presente silicato  
alcalino con la máxima limitación de la cantidad de alita, -  
10 que no debe estar en absoluto presente en el clínker calcina-  
do, un material que contiene carbón en forma de, por ejemplo,  
hulla o lignito sólidos, coque, turba, alquitran, pez seca, ase-  
rrín, etc. y por la acción con una corriente de agua sobre la  
materia prima que se está calcinando en la zona de calcinación.

15 Bajo la influencia del vapor a la temperatura de la zo-  
na de calcinación que alcanza a unos 1250°C., el carbón con-  
tenido en la materia prima se descompone en CO e hidrógeno que,  
en el momento de producirse presenta una acción reductora con-  
siderable capaz de eliminar incluso los estabilizadores más -  
20 resistentes.

Se ha encontrado también que, al lado de las condicio-  
nes de combustión del clínker explicadas, hay que procurar ob-  
servar condiciones convenientes para enfriar el clínker de be  
lita, para obtener su auto-desintegración rápida y completa.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención la cur  
va de enfriamiento debe caer rápidamente desde la temperatura  
de calcinación que alcanza por término medio unos 1250° C., -  
hasta una temperatura de unos 700° C., que debe mantenerse en  
30 este nivel durante un cierto tiempo, por ejemplo, 10 minutos,



después de lo cual debe descender hasta una temperatura de 200° C.

Al aplicar el método de acuerdo con la invención, tiene lugar un desplazamiento violento no inhibido por la presencia de estabilizadores, de los cationes calcio y de los aniones de  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  en la red del cristal del silicato cálcico. Los desplazamientos violentos de la forma B a la forma  $\gamma$  originan una auto-desintegración 100 %, rápida, que tiene lugar en unos 20 minutos, del clinker calcinado y enfriado, en partículas de máxima actividad cuyas dimensiones están casi todas comprendidas entre 0,5 y 20 micrones. Para alcanzar el efecto adecuado de la gran dispersión, el tiempo de enfriamiento del clinker calcinado junto con su desintegración completa debe durar unos 30 minutos.

La obtención de partículas que no excedan de 20 micrones presenta la ventaja fundamental de que, por tratamientos posteriores que consisten en procesos de extracción y procesos de sinterización con cal a cemento, el producto de solubilidad incrementado de las partículas de menos de 20 micrones en proporción con las de más de 20 micrones, así como la velocidad incrementada de los procesos de síntesis con cal para pasar a alita, ejerce una influencia decisiva sobre la velocidad de la extracción y sobre la velocidad de sinterización en el horno de cemento, y por consiguiente, sobre la calidad del cemento obtenido.

La elevada velocidad de la autodesintegración y, por tanto la elevada velocidad de la extracción de partículas activas admite una disminución considerable del volumen del aparato para la autodesintegración y para la extracción, lo cual permite aplicar el único método económico que, en comparación con el -



256543

método periódico, es el método continuo de los procesos tecnológicos basados en el fenómeno de autodesintegración del silicato dicálcico.

Debido a que se obtiene un silicato dicálcico que está  
5 altamente dispersado y es más activo que el que hasta ahora se obtenía, el método de acuerdo con la invención, permite no solamente obtener alúmina de un modo económico con obtención simultánea de cementos con elevado contenido de alita y de más  
valor, sino también obtener a partir de dichas materias primas  
10 los metales de tierras raras que algunas veces se encuentran en los mismos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Polonia el 31 de Diciembre de 1959, bajo el número P 92708, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre  
15 Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.º.- Un método de producir clinker de silicato dicálcico que se desintegra espontáneamente o materiales que lo contienen, caracterizado porque la materia prima se sinteriza con  
25 un material que contiene carbón, con lo que, a la temperatura elevada de sinterización se suministra agua para formar con el carbón contenido en la masa que se quiere sinterizar, óxido de carbono e hidrógeno que actúa in status nascendi y de este modo  
30 priva de propiedades estabilizadoras a los compuestos quí-

256543



nicos contenidos en la materia prima, con lo cual se obtiene una autodesintegración completa rápida en 30 minutos en partículas activas con dimensiones desde 0,5 a 20 micrones.

5 2º.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el clinker sinterizado se enfría rápidamente a una temperatura de unos 700º C., en la que se mantiene el clinker durante un corto tiempo permitiendo que se realice en la red cristalina del beta-ortosilicato cálcico, el desplazamiento polimórfico de los cationes calcio y aniones del ácido  
10 ortosilícico, después de lo cual se logra una disminución rápida de la temperatura hasta la temperatura de desintegración de unos 200º C. en la que tiene lugar una autodesintegración completa y rápida.

15 3º.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el conjunto de las materias primas se elige de manera que no haya presente, al lado del silicato dicálcico un estabilizador del proceso tal como alita.

20 4º.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la reducción se realiza en un grado tal que los compuestos de hierro del tipo brownillerita formados en el sinter que rebajan el punto eutéctico, se descomponen - parcialmente a  $\text{CaO.FeO}$  y parcialmente a hierro metálico.

5º.- "Un método de producir clinker de silicato dicálcico que se desintegra espontáneamente".

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.



256543

Esta Memoria consta de nueve hojas y la presente, es-  
critas por una sola de sus caras.

P. 1.734

Madrid, 20 de Mayo de 1960

5

P.A.

*[Handwritten signature]*  
AUTENTICACION DEL DOCUMENTO  
P. A. 1960

OM  
*[Handwritten signature]*