

18 15R.



287179

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INTRODUCCION

EN

ESPAÑA

por diez años

a favor de **GLEN-GERY SHALE BRICK COMPANY**

con domicilio en **READING, Pennsylvania, United States of America.**

de nacionalidad **Americana**

por **"PROCEDIMIENTO PARA FORMAR BRIQUETAS DE ESPATO FLUOR"**

y que tienen por origen **La patente americana nº 3.044.140 de la firma solicitante.**



287179

La presente invención se refiere a un procedimiento para hacer briquetas de espato fluor y, en particular, a un procedimiento para hacer briquetas de espato fluor de finos de este mineral.

5 Espato fluor es el nombre comercial dado a la fluorita mineral que, químicamente, es fluoruro de calcio (CaF_2), y que se produce en los Estados Unidos y algunos países extranjeros, incluidas Italia, Terranova, Cerdeña, Méjico y España. El producto natural procedente de las operaciones de minería, ya sea por el procedimiento de explotación a cielo abierto o por explotación en pozo profundo, está formado por agregados de diversos tamaños, junto con cierta cantidad de material en polvo, finamente dividido, de reducido tamaño de malla, denominado finos de espato fluor. A causa de la manipulación que forzosamente entra en el transporte de los agregados desde las minas hasta el usuario definitivo, se produce una cantidad de finos progresivamente mayor en cada fase de la manipulación, la mayor parte de los cuales no es utilizable y se considera como desecho o desperdicio.

10

15

20

El espato fluor es, en la actualidad, la única fuente comercial de fluorina y es necesario para la producción de aluminio, acero y ácido hidrófluórico, así como para la producción de productos tales como el gas freón, gasolina alta en octano, cristal y utensilios de hierro esmaltado. El espato fluor es absolutamente esencial en la operación de fusión del sistema ferrometalúrgico, que comprende la fabricación de acero por el procedimiento Martín-Siemens, procedimiento por ar-

25

30

18



287179

co eléctrico, sistema de cubilotes y por otras varias formas conocidas de fundición del acero. Actualmente, se precisan alrededor de cinco libras de espato fluor para fundir cada tonelada de acero y esta cantidad se añade a la hornada de acero fundido en su forma de agregado.

A causa de la cantidad excesiva de finos o polvo finamente dividido producida cada vez que se toca el espato fluor, es difícil, ocupa mucho tiempo y es costoso medir la cantidad de espato fluor necesaria para cada hornada de acero fundido. Además, los finos que hay presentes con los agregados de espato fluor no pueden utilizarse para cargar un horno de fundición de acero a causa de su baja gravedad específica, debido a su estado finamente dividido. En lugar de hundirse en la carga fundida, son sopladados por el canal de llamas y se pierden. Estas pérdidas de carga, añadidas a las pérdidas por almacenamiento y manipulación debido a la creación de finos, han significado un factor de gastos más en el procedimiento de la fundición del acero y han hecho imposible el uso comercial del único grado de espato fluor que mayormente se prefiere a causa de sus elevadas condiciones químicas, que están por encima de los materiales de espato fluor actualmente utilizados.

Hay varias clasificaciones de grados de espato fluor. La única que actualmente se utiliza en los procedimientos metalúrgicos se define como "grado metalúrgico" y consiste en, aproximadamente, un 72,5% de unidades efectivas de fluoruro de calcio. Una "unidad efectiva" de espato fluor se define como el contenido de fluoruro



287179

5 de calcio menos dos veces y media el contenido en sí-
lice. El sílice es una impureza contenida en el espa-
to fluor que degrada drásticamente su efectividad co-
mo fundente. Si no se produjeran las pérdidas debido
10 a la creación de finos, entonces la industria metalúr-
gica preferiría utilizar la clasificación de espato flu-
or definida como "grado ácido", que tiene un contenido
mínimo de fluoruro de calcio del 97% y un contenido
de sílice que generalmente no excede del 1.25%. El
15 "grado metalúrgico" nunca contiene más de un 85% de
fluoruro de calcio y puede contener hasta un 10% de
sílice. Ya que la efectividad del espato fluor como
fundente es función directa de las "unidades efecti-
vas" del fluoruro de calcio que son asequibles para rea-
ccionar como fundente, es, pues, evidente que el "gra-
do ácido" es mucho más efectivo en su propuesta fun-
ción que el "grado metalúrgico".

20 Sin embargo, por cuanto que el espato fluor de
"grado ácido" es mucho más costoso que el "grado meta-
lúrgico", las pérdidas debidas a la ocurrencia de fi-
nos antes de utilizar el espato fluor han hecho prohi-
bitiva su utilización en los procedimientos metalúr-
gicos hasta la fecha. De aquí que el uso del espato fluor
de "grado ácido" se haya limitado casi exclusivamente
25 a servir de fuente de materias primas en la producción
de ácido hidrófluórico y, a su vez, de fuente para la
producción de fluorina.

30 Anteriormente, se ha intentado utilizar comercial-
mente los finos de espato fluor, formado aglomerantes
presentados como píldoras o formas similares, pero los



287179

5 materiales aglutinantes que se han utilizado en tales procedimientos forman parte integrante de la masa modelada, unificada, y degradan la efectividad del material de espato fluor como fundente. Además, pueden producir impurezas en el producto de acero acabado. Así pues, estas unidades modeladas no han resultado satisfactorias para utilizarlas en los procedimientos para la fabricación de acero comercial.

10 Si los finos de espato fluor, por sí, añadiéndoles agua ó no, se comprimen en moldes o troqueles y se calientan a una temperatura lo necesariamente elevada para formar una briqueta, el producto formado se adhiere tenazmente al molde o troquel y no puede retirarse de éstos. Si se añade agua a los finos de espato fluor, 15 por sí, y la mezcla se modela y seca sin utilizar moldes o troqueles, entonces se desintegra inmediatamente que se toca.

20 Por consiguiente, un fin de esta invención es utilizar las partículas de polvo finamente divididas, o finos, que se forman durante la manipulación de los agregados de espato fluor o que se producen intencionalmente como fuente de materias primas para la fabricación de ácido hidrosulfúrico, y que hasta ahora han sido inutilizables como fundente en las cargas de los 25 hornos de acero fundido, aglomerando los finos en masas modeladas y unificadas. Cuando los finos se han producido intencionadamente por medio de procedimientos corrientes de concentración de minerales, para utilizar como fuente o suministro de materias primas para la fabricación de ácido hidrofúrico u otros usos, reciben el 30

18 APR 1961



287179

nombre de "torta del filtro".

Otro fin más de la invención es proporcionar un procedimiento para hacer una briqueta de espato fluor que consiste, esencialmente, en finos de espato fluor, en que los finos se consolidan en una masa unitaria, sólida y entrelazada.

Otro fin de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir una briqueta de espato fluor de forma y peso predeterminados, consistente esencialmente en finos de espato fluor que están consolidados y unidos entre sí en sus superficies adyacentes de forma que puedan resistir la manipulación que forzosa-mente entra en el transporte sin disgregarse en polvo inservible, finamente dividido o finos.

En la consecución de los fines de la presente invención, una de sus principales características reside en el hecho de mezclar los finos de espato fluor con un material aglutinante, cuyo material permanece en la mezcla durante las primeras fases del procedimiento y permite el modelado de los finos en un molde o troquel; asimismo, ayuda a la retención de la forma moldeada durante el secado, pero se elimina durante la fase subsiguiente de calentamiento de la masa modelada, y el producto resultante está formado esencialmente por una masa dura, porosa, de finos de espato fluor entrelazados, consolidados, unidos entre sí por sus superficies o caras adyacentes, y cuya masa no se disgrega en finos o polvo fino, imitil, cuando se toca o manipula.

Otros fines, características y ventajas de la presente invención irán apareciendo conforme se describa



18.000

287179

el presente descubrimiento,

5 Básicamente, el procedimiento para la fabricación de briquetas de espato fluor comprende la utilización de finos de espato fluor, como son los finos de "grado ácido", aglomerados en masas modeladas de peso predeter-

10 minado, que pueden tocarse y manipularse fácilmente, sin disgregarse de nuevo en finos.

15 Básico para la invención, es el descubrimiento de que los finos de espato fluor pueden mezclarse con un aglutinante que presente las características de ayudar a la formación de una masa modelada de finos, como, por ejemplo, mediante moldeo, de colaborar en la remoción del molde y mantener la forma de la masa mientras se

20 seca y posteriormente se calienta a una temperatura lo suficientemente alta para consolidar y entrelazar los finos individuales en una masa unitaria, dura y densa, no desemejante a un ladrillo, en la que las partículas se adhieren apretadamente entre sí y no se disgregan en finos cuando se manipulan o tocan posteriormente. Además,

25 después de cumplir dichas funciones, el material aglutinante presenta la particularidad de que se elimina de la masa modelada durante la fase de calentamiento, de manera que no queda ningún rastro suyo en el producto final, cuyo producto consiste esencialmente en una masa porosa de finos de espato fluor apretadamente ligados. De este modo, el material aglutinante se encuentra presente tan sólo en las primeras fases del procedimiento y realiza la función de mantener los finos unidos hasta el momento en que la temperatura del interior del horno

30 hace que los finos se ligen entre sí mientras se elimi-



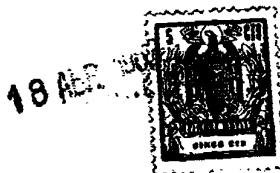
287179

na el aglutinante, por volatilización, por ejemplo, de la masa.

5 Entre las aglutinantes que presentan las características necesarias para este fin, están los productos tan conocidos como son las ligninas sulfonadas o ligno-
sulfonados, que se obtienen principalmente de las aguas residuales de sulfito resultantes de los procesos de
10 lignito para reducir a pasta materias lignocelulosas, incluidos los lignosulfonatos de metal de base, como el sodio, el potasio, el amonio, el litio, etc.

15 El principal constituyente de las aguas residuales de sulfito es el ácido lignosulfónico, que generalmente está presente en forma de una sal que corresponde al material de base particular utilizado en el procedimiento de reducción a pasta de sulfito. Las bases más
comunes utilizadas comprende el sodio, el potasio, el litio, el amonio, etc.

20 Como consecuencia natural durante el procedimiento de reducción a pasta, se encuentra cierto número de ácidos fenólicos en las aguas residuales de sulfito, y el tratamiento alcalino de las aguas, como por ejemplo con hidróxido de sodio, produce la formación de sales
25 metálicas de alcalí de los ácidos fenólicos mezclados de las aguas residuales de sulfito. Estas sales metálicas de alcalí han demostrado ser particularmente apropiadas como aglutinantes en el procedimiento de la invención. La West Virginia Pulp and Paper Co. vende, con el nombre comercial de "Indulin C-Special" una sal
30 sódica de ácidos fenólicos mezclados obtenida por el tratamiento con NaOH de aguas residuales de sulfito. Tam-



287179

bién son apropiados los derivados fenólicos de las aguas residuales de sulfito, como los obtenidos por la reacción de fenol y otros compuestos fenólicos con las aguas residuales de sulfito, de acuerdo con los procedimientos ya conocidos.

5

Para aglomerar finos de espato fluor de grado ácido, se mezcla una cantidad conocida de ellos con un 0.1 hasta aproximadamente un 0.3% por peso de lignina sulfonada, como es un lignosulfonato metálico de alcalí o la sal de sodio de ácidos fenólicos mezclados obtenidos mediante tratamiento alcalino de aguas residuales de sulfito, necesitándose más o menos cantidad de lignina para contrarrestar el grado variante de humedad que es propio en los finos de espato fluor, por lo general de un 7 a un 12% por peso. Se consiguen mejores resultados cuando el contenido de humedad es a partir del 9 al 9.5%.

10

15

La mezcla de una pequeña cantidad del aglutinante seco o una suspensión acuosa del mismo con una gran cantidad de finos puede efectuarse mejor en una mezcladora mecánica de contracorriente y un tiempo de mezcla de aproximadamente diez minutos es el necesario para formar una mezcla homogénea. Desde luego, el tiempo variará según el aparato mezclador particular utilizado. Cuando se mezcla una suspensión acuosa de aglutinante con los finos de espato fluor, hay que tener cuidado de que la cantidad total de humedad de la mezcla no exceda de un 12% por peso del espato fluor. Es preferible utilizar un aglutinante que sea soluble en la pequeña cantidad de humedad disponible en el espato fluor.

20

25

30

18 APR.



287179

La mezcla se traslada luego a una máquina de apisonar, mecánica o hidráulica, en que los émbolos obliguen a la mezcla preparada a entrar en moldes de tamaño predeterminado, cuyo producto moldeado resultante tendrá un peso predeterminado. O también, las masas pueden moldearse a mano. Los moldeos así obtenidos se colocan en un secador y se secan, preferentemente hasta que el contenido de humedad sea inferior a un 0,2% por peso.

Después de la operación de secado, las piezas moldeadas se colocan dentro de un horno y se calientan a un régimen de hasta 8° F por minuto hasta alcanzar una temperatura final de 1650° F a 1850° F (899° a 1010° C), después de lo cual se retiran del horno y se dejan enfriar a la temperatura ambiente.

El procedimiento de calentamiento elimina totalmente todo rastro del aglutinante, según se ha determinado por medios químicos y espectrográficos, de forma que es totalmente aparente que la única función del aglutinante de lignina sulfonada es mantener juntos los finos de espato fluor hasta el momento en que la temperatura liga dichos finos entre sí.

El siguiente ejemplo es meramente ilustrativo de la invención y no debe considerarse como limitador del alcance de la misma de ningún modo.

Ejemplo I

Una cantidad dada de finos de grado ácido, de tamaño que pueda pasar el 100% a través de una criba de 100 de malla y un 60% a través de una criba de 325 de malla y conteniendo un 9% de humedad, se mezcló con un



287179

0.3% por peso de una sal sódica de ácidos fenólicos mez-
 clados obtenidos mediante tratamiento alcalino (NaOH)
 de aguas residuales de sulfite (Indulin C-Special), has-
 ta que se obtuvo una mezcla homogénea. La mezcla se tras-
 5 ladó a una máquina de apisonar, de accionamiento mecá-
 nico, y se le dio la forma de un "ladrillo", que tenía
 un peso predeterminado de alrededor cinco libras. Los
 "ladrillos" o briquetas así modelados se secaron en un
 secador y luego se colocaron dentro de un horno y se
 10 calentaron a un régimen de 60 F por minuto hasta alcan-
 zar una temperatura final de 1750 F (954.4 C), tras
 lo cual se retiraron del horno y se dejaron enfriar a
 la temperatura ambiente.

El calentamiento en el horno eliminó totalmente
 15 todo vestigio del aglutinante, tal como se determinó
 por medio de análisis químico y espectrográfico.

El análisis de la muestra de "ladrillo" mostró que
 tenía la siguiente composición:

	CaF2	97.63 por ciento
20	SiO2	1.04 " "
	CaO	0.93 " "
	R2O3	0.13 " "
	Cu	Huellas
	Pb	Nada
25	Zn	Nada
	Ba	0.01 por ciento
	Total de S.....	Huellas
	Unidades efectivas.....	95.03

R2O3 es la fórmula utilizada por el gremio para in-
 30 dicar una mezcla de ciertos óxidos metálicos tales como



287179

el aluminio, el titanio y los óxidos de hierro.

Se ha podido comprobar que se consiguen muy buenos resultados cuando el horno se enciende a un régimen de aproximadamente 2° a 3° F por minuto hasta alcanzar una temperatura final de 1650° a 1850° F (899° - 1010° C). Aun cuando podría utilizarse un régimen de menos de 2° F por minuto, es innecesario prolongar el tiempo de calentamiento y aumentar el coste del producto final.

Se prefiere una torta de filtro de específicamente "grado ácido" (100% a través de una criba de 100 de malla y, por lo menos, un 60% a través de un 325 de malla), para moldear una masa que tenga el aspecto, la forma y el peso de un ladrillo que pueda servir de fundente en un procedimiento de fundición de acero, para sustituir el método actual de cargar en el horno tamaños, formas y pesos irregulares de espato fluor en terrones. Fabricando estas briquetas de espato fluor en unidades que pesen aproximadamente cinco libras cada una y sabiendo el peso de la carga de acero fundido dentro del horno, se puede fácilmente añadir el número exacto de briquetas de espato fluor necesarias para servir de fundente, ya que, aproximadamente, se precisa una briqueta de espato fluor para cada tonelada de acero.

Aun cuando el punto de fusión, 2480° F (1360° C), de la briqueta de espato fluor formada mediante el procedimiento, objeto de la presente invención, es el mismo que para el espato fluor en terrones corrientes, este, cuando se somete a una temperatura de aproximada-



287178

mente 1200° a 1400° F (649° a 760° C), se desintegra, debido al alivio de las fuerzas interiores de tensión de su estructura, antes de alcanzar su punto de fusión. La briqueta de la invención, por otra parte, resistirá 5 temperaturas mucho más elevadas y se disolverá en una fundición de acero antes de desintegrarse.

Utilizando las piezas modeladas formadas mediante el procedimiento de la presente invención, ya no será necesaria que en las instalaciones de acero o acerías 10 se tengan que apilar grandes cantidades de espato fluor en medios cerrados y sufrir grandes pérdidas de espato fluor que se deshaga en forma de polvo fino inutilizable. En su lugar, ahora se puede aprovechar todo el espato fluor adquirido, en forma de ladrillos y hechos 15 de acuerdo con esta invención. Además, por vez primera, será más económico utilizar el espato fluor de "grado ácido" para fines metalúrgicos, tales como son los diversos procedimientos para fundir acero, a causa de la presencia de más "unidades efectivas" de fluoruro 20 de calcio, por unidad de peso.

N O T A

Se reivindican, no como nuevos, sino como no conocidos ni practicados en España, para que sean objeto de una Patente de Introducción en España, por diez años, los puntos siguientes: 25

1ª.- Procedimiento para formar briquetas de espato fluor, que comprende el modelar una mezcla formada esencialmente por finos de espato fluor de grado ácido y alrededor de un 0.1 a un 0.3% por peso de un aglutinante de lignina sulfonada, siendo el contenido total 30

18



287179

5

de humedad de dicha mezcla de un 7 a un 12% aproximadamente por peso, secando la masa modelada y calentando la masa seca a un régimen de alrededor 20 a 82 F por minuto hasta alcanzar un grado de temperatura suficiente para eliminar dicho aglutinante de dicha masa modelada y consolidar dichos finos en una masa unitaria, porosa, dura y densa.

10

2^a.- Procedimiento para formar briquetas de espato fluor, tal y como se define en la reivindicación 1, en el que dicha mezcla tiene un contenido total de humedad de un 9 a un 9,5% por peso.

15

3^a.- Procedimiento para formar briquetas de espato fluor, tal y como se define en la reivindicación 1, en el que dichos finos de espato fluor de grado ácido tienen un tamaño tal que un 100 por ciento pasa a través de una criba de 100 de malla y, por lo menos, un 60 por ciento pasa a través de una criba de 325 de malla.

20

4^a.- Procedimiento para formar briquetas de espato fluor, tal y como se define en la reivindicación 1, en el que dicha masa modelada se seca hasta alcanzar un contenido de humedad de menos de un 0.2% por peso.

25

5^a.- Procedimiento para formar briquetas de espato fluor, tal y como se define en la reivindicación 1, en el que dicho aglutinante de lignina sulfonada es un lignosulfonato metálico alcalino.

30

6^a.- Procedimiento para formar briquetas de espato fluor, tal y como se define en la reivindicación 5, en el que dicho lignosulfonato metálico alcalino es un lignosulfonato de sodio.



287179

5 7^a.- Procedimiento para formar briquetas de espato fluor, comprendiendo el modelado de una mezcla que está formada esencialmente por finos de espato fluor de grado ácido y de alrededor de un 0.1 a un 0.3% por peso de un aglutinante que es una sal metálica de alcalí de ácidos fenólicos mezclados de aguas residuales de sulfito, teniendo dicha mezcla un contenido total de humedad de aproximadamente un 7 a un 12 por ciento por peso; el secado de la masa modelada y el calentamiento de la masa seca a un régimen de alrededor 22 a 82 F por minuto, hasta alcanzar una temperatura suficiente para eliminar dicho aglutinante de dicha masa formada y consolidar dichos finos en una masa unitaria, porosa, dura y densa.

15 8^a.- Procedimiento para formar briquetas de espato fluor, tal y como se define en la reivindicación 7, en el que dicha sal metálica de alcalí es una sal sódica de ácidos fenólicos mezclados de aguas residuales de sulfito.

20 9^a.- Procedimiento para formar briquetas de espato fluor, comprendiendo el modelado de una mezcla que ésta formada esencialmente por finos de espato fluor de grado ácido y por un 0.1 a un 0.3% por peso de un aglutinante de lignina sulfonada, teniendo dicha mezcla un contenido total de humedad de aproximadamente un 7 a un 12% por peso; el secado de la masa modelada; y el calentamiento de dicha masa seca a un régimen de alrededor 22 a 82 F por minuto a una temperatura de aproximadamente 1650° a 1850° F, Para eliminar dicho aglutinante de dicha masa modelada y consolidar dichos

25

30

18 MAR 1963



287179

finos en una masa unitaria, porosa, dura y densa.

5 10a.- Procedimiento para formar briquetas de espato fluor, que comprende el modelado de una mezcla homogénea que está formada por, esencialmente, finos de espato fluor de grado ácido de un tamaño tal que el 100 por ciento pase a través de una criba de 100 de malla y, por lo menos, un 60 por ciento pase a través de una criba de 325 de malla, y un 0.3% de un aglutinante que es una sal sódica de ácidos fenólicos mezclados de 10 aguas residuales de sulfito, teniendo dicha mezcla un contenido total de humedad de aproximadamente un 9% por peso; el secado de la masa modelada; y el calentamiento de la masa seca a un régimen de 62 F por minuto, hasta alcanzar una temperatura de 1750° F.

15 11a.- "PROCEDIMIENTO PARA FORMAR BRIQUETAS DE ESPATO FLUOR".

Todo conforme se describe en la memoria que antecede, y se reivindica en su Nota.

20 Esta memoria consta de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 de Abril de 1.963
GLEN-GERRY SHALE BRICK COMPANY

P.A.
RECEIVED OCT 11 1963
MONTROYA