

6048/WAR/MJT/7967
EX-GB



5969

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

THE PLESSEY COMPANY LIMITED

entidad británica, domiciliada en Ilford,
Essex, Inglaterra, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FERRI
TA EN POLVO"

=====

Inventores: Frederick Claud Cowlard y George Ord.



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la fabricación de ferritas compuestas y tiene como uno de sus objetivos proporcionar un procedimiento perfeccionado para la producción de ferritas compuestas con características precisas y con un buen grado de homogeneidad. - - - - -

El procedimiento hasta ahora más ampliamente empleado para obtener ferritas compuestas emplea como materiales de partida óxidos o carbonatos de cada uno de los distintos metales previstos para que se hallen presentes en la ferrita, siendo molidos dichos óxidos o carbonatos hasta obtener un polvo fino y mezclados mecánicamente para obtener un polvo mezclado en que las partículas individuales de cada uno se hallen distribuídas del modo más uniforme posible; este polvo mezclado se calcina luego para hacer que los carbonatos se descompongan en óxidos y una deseada proporción de los óxidos reaccione para formar ferritas, operación que implica el sinterizado; el producto así obtenido se vuelve a pulverizar para obtener un material de moldeo para cuerpos de la forma deseada, y estos cuerpos se sinterizan luego finalmente para completar la reacción y obtener los deseados cuerpos de ferrita. - - - - -

Sin embargo es difícil obtener óxidos exentos de meta-



les alcalinos, y aparte del coste relativamente elevado de los óxidos del requerido grado de pureza, el método implica una considerable falta de certidumbre debido a la variación, entre fabricación y fabricación, de la pureza, tamaño del

5. grano, etc. de los óxidos adquiridos. A fin de reducir estas dificultades mencionadas en último lugar, se ha propuesto obtener la requerida mezcla de óxidos con otros medios, por ejemplo por coprecipitación electrolítica de los varios óxidos metálicos o coprecipitación química como oxalatos. El
10. procedimiento último está, no obstante, limitado al funcionamiento discontinuo y se forman precipitados gelatinosos que también son difíciles de purificar y filtrar. - - - - -

Según la presente invención, un método de producir un polvo de ferrita que contiene una pluralidad de metales incluye la etapa de descomposición por calor de una mezcla en solución acuosa de nitratos de los varios metales que han de estar presentes en la ferrita, en la cual etapa de descomposición se aplica el calor a volúmenes sucesivos de la solución de nitratos mezclados de modo tal que asegure la deshidratación y descomposición en óxidos de cada volumen antes de permitir que entre en contacto con cualquier volumen introducido a continuación, siendo las dimensiones de cada volumen lo suficiente pequeñas para que se impida cualquier segregación importante de cada uno de los metales durante la descomposición. Preferiblemente, la solución mezclada se somete a este tratamiento térmico en forma de gotas o gotículas separadas y si bien ello puede efectuarse dirigiendo una

15.

20.

25.



27 JUN

- pulverización nebulizada de la solución sobre una masa de gas caliente, es preferible aplicar el líquido en gotas o en forma de gotículas de una pulverización sobre la superficie calentada de un material sólido, que se prefiere que sea en
5. forma granular, preferiblemente en forma de un estrato o lecho de gránulos sometidos a agitación. Estos gránulos están constituidos convenientemente por gránulos previamente producidos de la deseada mezcla de óxidos. Esta superficie se calienta a una temperatura por encima del punto de descomposición del nitrato más estable presente en la solución de
10. modo que cada gota o gotícula resulte descompuesta para formar una mezcla íntima de polvos de óxido de la composición calculada, conteniendo por lo general dicha mezcla alguna proporción de ferritas de estructura espinela, sin dar a los
15. nitratos más estables presentes en la solución la posibilidad de resultar separados de los nitratos menos estables. Preferiblemente el polvo mezclado resultante se extrae al regimen en que se forma, y el polvo mezclado extraído se somete a nuevo tratamiento térmico para efectuar o continuar la
20. conversión del polvo en estructura espinela, magnetoplumbita o similar, según fuere el caso, hasta un porcentaje tal que forme un polvo de ferrita que después de moldeado y sinterizado dé un cuerpo que posea las propiedades magnéticas deseadas. - - - - -
25. Preferiblemente los nitratos de cada uno de los metales se obtienen disolviendo cada uno de los metales en cuestión, o un compuesto adecuado o mezcla de compuestos de dicho metal, en ácido nítrico, y los vapores formados como resultado



de esta etapa de disolución y de la etapa de descomposición del nitrato se emplean, junto con el vapor desprendido y aire u oxígeno añadidos, para la reconstitución del ácido nítrico que se vuelve a introducir en el proceso. - - - - -

5. En la reconstitución del ácido nítrico a partir de los gases de descomposición es necesario, para evitar riesgos para la salud, extraer los gases nitrosos de escape hasta un porcentaje bajo, y si bien esto hasta ahora exigía disponer de un número relativamente elevado de columnas de absorción,
10. este número puede, según una característica de la invención, reducirse considerablemente en el caso de fabricación de ferritas que contienen un metal que tenga un óxido básico, más particularmente cinc o bario, suministrando dicho metal en forma de su óxido básico y haciendo que los gases finales
15. del sistema de absorción pasen a través de una dispersión de este óxido, preferiblemente haciéndolos burbujear a través de una dispersión en agua, quedando convertida dicha dispersión en el correspondiente nitrato o nitrito, y usándose luego la solución en la fabricación del polvo de ferrita. -
20. El método de la invención es aplicable a todos los metales usados en ferritas conocidas en general y es económico por cuanto el ácido nítrico introducido en el proceso se recupera de modo substancialmente total para uso ulterior y porque, aparte del precio generalmente inferior de cada metal
25. comparado con el de su óxido de comparable pureza, el hierro, que forma el constituyente principal de la mayoría de ferritas, puede emplearse en forma de recortes de chata-



rra, que se encuentran a muy bajo precio y según normas. - -

A fin de que pueda entenderse más fácilmente la invención, se describirá ahora a título de ejemplo un método de fabricación de polvo de ferrita para ferrita de cinc-manganeso $MnZn(Fe_2O_4)$. - - - - -

5.

EJEMPLO

Los materiales de partida del proceso comprenden hierro metálico al manganeso en forma de recortes de estampación de acero de bajo contenido de carbono adquirido según normas, y cinc en forma de metal o, preferiblemente, óxido de cinc, y ácido nítrico suficiente para su conversión en nitratos. - -

10.

El manganeso, el hierro y el cinc, éste preferiblemente todo o en parte como dispersión acuosa de óxido de cinc, después de usados en la absorción de NO de los gases finales del sistema de recuperación del ácido nítrico que luego se describen con más detalle, son puestos separadamente en solución en ácido nítrico para obtener soluciones de nitratos de concentración conocida. Estas soluciones se mezclan luego en proporciones tales que cada metal por separado se halla presente en la solución de nitratos mezclada en las proporciones deseadas. Esta solución mezclada se hace gotear o preferiblemente se pulveriza en un reactor para que dé contra una superficie mantenida a una temperatura de aproximadamente $250^{\circ}C \pm 10^{\circ}C$ que es ligeramente más alta que la temperatura de descomposición del más estable de los nitratos empleados, y se procura que el área de la superficie calentada en con-

15.

20.

25.



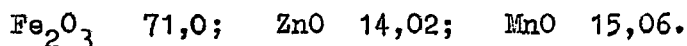
tacto con la solución de nitrato que entra sea suficiente para asegurar la descomposición del nitrato sin permitir que se acumule líquido alguno. Esta superficie se dispone de modo conveniente en un estrato o lecho de material granulado y puede estar constituida, por lo menos parcialmente, por algo del producto de descomposición granular. - - - - -

El estrato de material granular puede agitarse por cualquier medio adecuado, por ejemplo mediante paletas o un agitador de tornillo sin fin. La disposición del tornillo sin fin o paletas en relación con la superficie del estrato es preferiblemente tal que durante el funcionamiento las paletas o el tornillo sin fin permanezcan de modo substancialmente total debajo de la superficie del material granular. En alternativa la agitación del estrato puede efectuarse por introducción en el mismo de un fluido gaseoso que se usa para mantener la superficie en movimiento. - - - - -

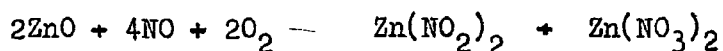
Si bien el material granular puede comprender nódulos cerámicos, bolas de acero u otros sólidos adecuados en partículas, es conveniente usar como dicha substancia una mezcla de óxidos o material de ferrita de la misma composición que el que debe obtenerse con el procedimiento. Así se obtiene un polvo de óxido mezclado íntimamente que contiene alguna ferrita de estructura espinela. El reactor está construido de modo tal que descarga automáticamente el polvo y lo alimenta a una cámara de calcinación calentada, que se mantiene a una temperatura de 300°C durante un período de 17 minutos. Este tratamiento de calcinación podría realizarse, si se deseara, a otra temperatura superior a 650°C con el correspon-



- diente ajuste del período, pero 800°C es actualmente la temperatura considerada como más deseable. Esta cámara de calcinación está dotada de un transportador de tornillo sin fin u otros medios de transporte accionados de modo que se
5. mantiene la mezcla a esta temperatura durante el tiempo requerido para que el polvo que sale de la cámara de calcinación alcance el deseado contenido de ferrita para que sea adecuado para una sinterización final después de configurada, lo que en el ejemplo específico fue un polvo de ferrita
10. con 60% de estructura espinela y que tenía la siguiente composición en porcentaje de peso, determinada por análisis químico:



- Los humos nitrosos junto con el vapor formado durante el funcionamiento y los humos procedentes de las etapas de
15. solución, son conducidos luego conjuntamente con un exceso de aire u oxígeno a un sistema de recuperación del ácido nítrico y el ácido nítrico recuperado se vuelve a emplear en la etapa de disolución del proceso. En la forma preferida
20. del procedimiento, en el cual el óxido de cinc forma uno de los materiales de partida, los gases finales del proceso de recuperación se hacen burbujear a través de una suspensión acuosa del óxido de cinc para quitar el NO residual convirtiéndolo en $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, y dicha conversión puede
25. tener lugar según la fórmula



Las substancias resultantes pueden sustituir el cinc o



el óxido de cinc en la formación de nitrato de cinc por tratamiento con ácido nítrico. - - - - -

Los planos anexos son un esquema de circulación del ejemplo descrito. Las materias primas, a saber recortes de

5. chatarra, manganeso y óxido de cinc, se suministran desde tres depósitos, 1, 2 y 3 respectivamente. El hierro metálico y manganeso se someten individualmente a tratamiento con solución de ácido nítrico, como se indica en 4 y así se convierten respectivamente en una solución de nitrato de hierro
10. almacenada en un depósito 5, y en una solución de nitrato de manganeso almacenada en un segundo depósito 6. El óxido de cinc procedente del depósito 3 se usa eventualmente para producir de modo similar una solución de nitrato de cinc almacenada en un depósito 7, pero antes de someterlo al tratamiento con ácido nítrico de la etapa 4 se usa primero para
15. extraer, en la primera etapa o etapas del sistema de recuperación del ácido nítrico 12, el residuo de óxidos nitroso y nítrico procedentes de la etapa de nitración 4 y de la etapa de calcinación 9 a que se hará referencia después. - - -

20. La solución de nitrato de hierro, nitrato de manganeso y nitrato de cinc procedente de los depósitos 5, 6 y 7 respectivamente se alimentan en proporciones moleculares correspondientes a la composición requerida del polvo de ferrita que debe producirse, en una etapa de mezcla 8 en que, debido a la presencia de cada componente en solución acuosa, se
25. logra una distribución muy uniforme, y la solución mezclada se pulveriza en un reactor caliente 9 en presencia de aire sobre una superficie calentada a 250°C que es algo superior



- a la temperatura de descomposición del nitrato que tiene la más alta temperatura de descomposición de los tres nitratos. Se prevé que la descomposición de los nitratos y la evaporación del agua solvente tenga lugar tan rápidamente que en
- 5. la práctica no hay posibilidad de ningún desmezclado. Como resultado, se obtiene una mezcla óxido-sólido muy uniforme, en parte ya en la estructura espinela compuesta, y que tiene una composición cuantitativa correspondiente a la del polvo de ferrita que debe producirse, en forma granular. Esta
 - 10. mezcla se traspasa en forma continua a una etapa de calcinación 10 donde, a 800°C, se continua la reacción mutua de los óxidos hasta el grado necesario para que el material que sale de esta etapa, después de 17 minutos salga en 11 en forma de un polvo de ferrita con 60% de estructura espinela y
 - 15. contenga 71,0% en peso de Fe_2O_3 , 14,02% en peso de ZnO y 15,06% en peso de MnO. - - - - -

Fácilmente apreciarán los expertos en la técnica que el proceso descrito a modo de ejemplo requiere modificación si han de formarse ferritas distintas de las de manganeso-

- 20. -cinc. Así por ejemplo, si se requiere formar ferrita bario-estroncio $(Ba,Sr)Fe_{12}O_{19}$, la temperatura de reacción para la descomposición debe ser preferiblemente por lo menos de unos 750°C. - - - - -

El procedimiento según la invención, más particularmente en su forma preferida, ofrece un buen número de ventajas sobre los varios procedimientos existentes para fabricación de polvo de ferrita. Así el polvo producido puede reproducirse con respecto a su composición, superficie específica

- 25.



- y reactividad. El proceso es continuo y controlable puesto que las soluciones son perfectamente miscibles y en cada solución una muestra es substancialmente representativa de la masa. Por razones similares es posible el análisis continuo.
5. Además el procedimiento es barato: en el caso del ejemplo específico, el constituyente principal, es decir el hierro, puede obtenerse según una clase estandar a precio, en abril 1967, de aproximadamente 12 libras esterlinas por tonelada, mientras que en abril 1967 el óxido de hierro de pureza similar costaba de 70 a 90 libras esterlinas por tonelada. En
10. contraste con el caso de coprecipitación, no precisa filtración ni decantación, y el producto sale como polvo que fluye libremente. Además el procedimiento de la invención es adecuado para funcionamiento continuo, y aplicable a todas las
15. ferritas que hay ahora en uso comercial ya que todos los nitratos son solubles al agua y todos se descomponen por el calor. El único reactivo químico implicado, a saber ácido nítrico, se hace recircular, minimizando así el costo de productos químicos de tratamiento y finalmente las ferritas ob-
20. tenidas pueden reproducirse muy exactamente ya que hay menor variación en la pureza de las materias primas empleadas, en comparación con los óxidos que se usan en los procedimientos cerámicos más comúnmente empleados. - - - - -

N O T A

25. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de ferrita en polvo, caracterizado porque incluye la etapa de descomposición por calor de una mezcla en solución acuosa de nitratos de los varios metales que han de estar presentes en la ferrita, en la cual etapa de descomposición se aplica calor a volúmenes sucesivos de la solución de nitratos mezclados, de modo tal que se asegura la deshidratación y descomposición en óxidos de cada volumen antes de permitir que entre en contacto con cualquier volumen introducido a continuación, siendo las dimensiones de cada volumen lo suficientemente pequeñas para que se impida cualquier segregación importante de cada uno de los metales durante la descomposición. - - - - -

5.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de preparar una solución acuosa mezclada de nitratos de los varios metales que deben hallarse presentes en la ferrita, hacer que la solución de nitratos mezclada se aplique en forma de gotas o gotículas a una superficie que está calentada a una temperatura por encima del punto de descomposición del nitrato más estable presente en la solución de modo que cada gota o gotícula resulte descompuesta para formar una mezcla íntima de polvos de óxido de la composición calculada, conteniendo generalmente dicha mezcla alguna proporción de ferritas de estructura espinela, sin dar a los nitratos más estables presentes en la solución la posibilidad de quedar separados de los nitratos menos estables, extraer el polvo mezclado resultante al ré-

15.

20.

25.



gimen en que se forma, y someter el polvo mezclado resultante a nuevo tratamiento térmico para aumentar el contenido de ferrita a un porcentaje deseado. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la descomposición se efectúa aplicando la solución de nitratos mezclados a la superficie de material granular calentado. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho material granular calentado es agitado. - -

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la descomposición se efectúa aplicando la solución de nitratos mezclados a la superficie de material granular calentado que, por lo menos, incluye material granular de la misma composición que el producto de descomposición. -

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además la etapa de formar nitratos de dichos metales disolviendo en ácido nítrico un material totalmente compuesto del metal y compuestos del metal. - - - - -

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque comprende además las etapas de reconstituir el ácido nítrico por el uso de los vapores formados como resultado de dicha etapa de disolución y de la etapa de descomposición de nitratos junto con el vapor de agua desprendido y con oxígeno, y de reintroducir este ácido nítrico reconstituido en el proceso. - - - - -

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque, produciéndose una ferrita en que por lo menos



uno de los metales constituyentes tiene un óxido básico, comprende las etapas de proporcionar una dispersión de este óxido básico, hacer que los gases finales del sistema de absorción pasen a través de dicha dispersión para convertir el óxido básico en un compuesto de nitrógeno del grupo que comprende nitratos y nitritos, y utilizar una solución de este compuesto de nitrógeno en la formación de dicha solución acuosa mezclada de nitratos. - - - - -

5.

9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal suministrado en forma de óxido básico es un metal del grupo constituido por el cinc y el bario. -

10.

10.- Procedimiento según la reivindicación 6 y 7, caracterizado porque comprende las etapas de proporcionar una solución acuosa de dicho óxido básico y de hacer burbujear dichos gases finales a través de esta solución acuosa. - - -

15.

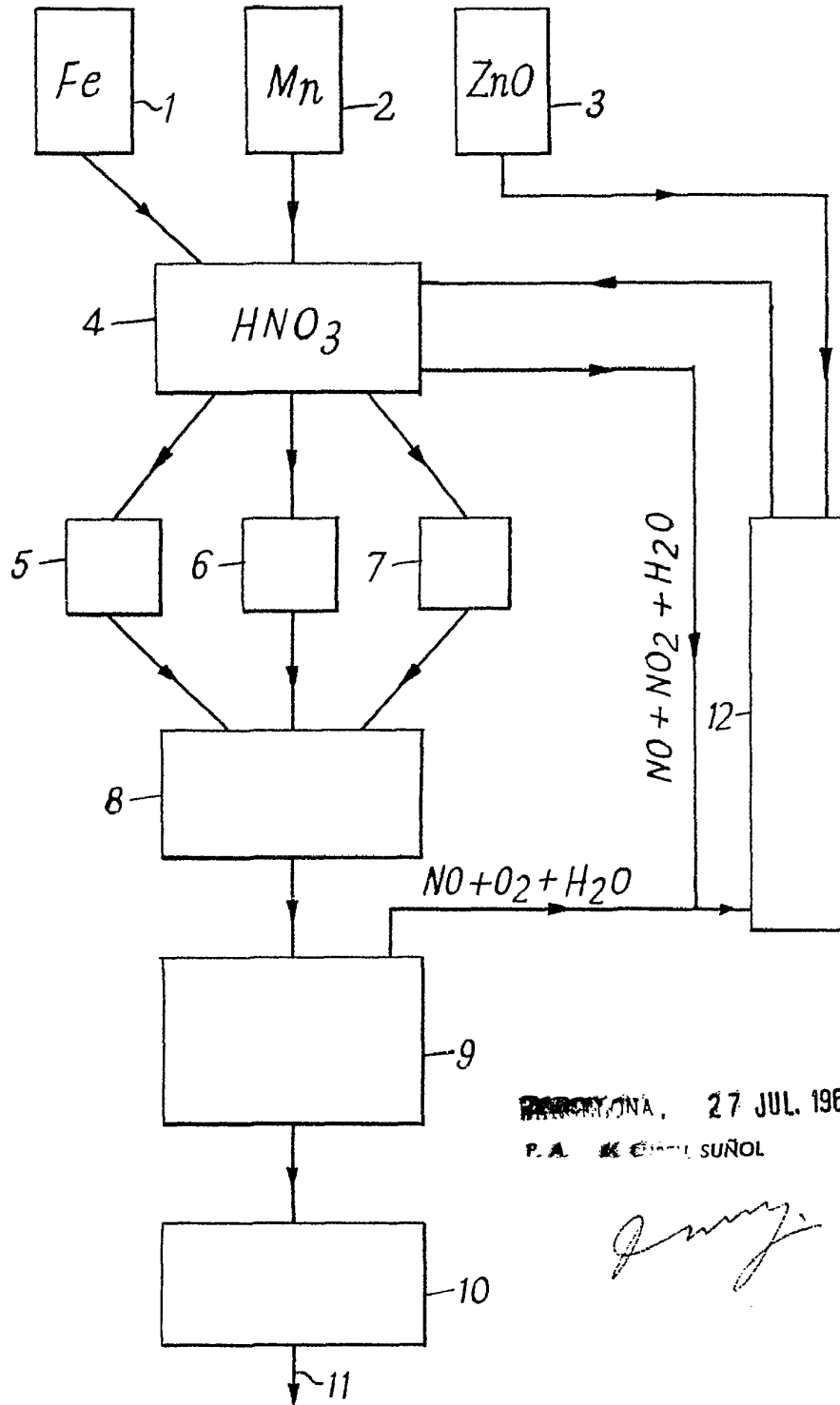
11.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FERRITA EN POLVO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

20.

BARCELONA, 27 JUL. 1968

P. A. M. CURELL SUÑOL



BOGOTÁ, 27 JUL. 1968

P.A. K. SUÑOL